

# **Herstellung von NIR-emittierenden Halbleiter- Nanopartikeln mittels kontinuierlicher Flusssynthese**



**DISSERTATION**

zur Erlangung des Doktorgrades

im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Katharina Poulsen**

aus Waiblingen



Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde von September 2011 bis April 2015 unter Betreuung von Prof. Dr. Horst Weller am Centrum für Angewandte Nanotechnologie (CAN) GmbH in Hamburg durchgeführt.

Gutachter Herr Prof. Dr. Horst Weller

Gutachter Prof. Dr. Alf Mews

Datum der Disputation: 17. Dezember 2015



Jede genügend fortgeschrittene Technologie ist von Magie nicht zu unterscheiden.

Arthur C. Clarke



# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Aufgabenstellung</b> .....                                    | <b>3</b>  |
| <b>3</b> | <b>Theorie</b> .....   | <b>5</b>  |
| 3.1      | Halbleiter-Nanopartikel .....                                    | 6         |
| 3.2      | optische Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln .....        | 8         |
| 3.3      | Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln .....                      | 12        |
| 3.3.1    | „hot-injection“-Prinzip .....                                    | 13        |
| 3.3.2    | Einfluss und Funktion von Liganden .....                         | 14        |
| 3.4      | Physikalische Daten zu PbS .....                                 | 17        |
| 3.5      | Nanopartikel durch kontinuierliche Synthese .....                | 18        |
| 3.6      | Chemischer Reaktor <sup>16,49,50</sup> .....                     | 19        |
| 3.6.1    | Idealer Rührkessel .....   | 19        |
| 3.6.1.1  | diskontinuierlich betriebener Rührkessel .....                   | 19        |
| 3.6.1.2  | kontinuierlich betriebener Rührkessel .....                      | 20        |
| 3.6.1.3  | Rührkesselkaskade .....  | 21        |
| 3.6.1.4  | Strömungsrohr .....  | 22        |
| 3.6.2    | Reale Reaktoren .....  | 22        |
| 3.6.3    | Verweilzeit .....  | 24        |
| 3.6.3.1  | experimentelle Messung der Verweilzeit .....                     | 25        |
| 3.6.3.2  | Verweilzeiten idealer Reaktoren .....                            | 26        |
| 3.6.3.3  | Verweilzeiten realer Reaktoren .....                             | 27        |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse und Auswertung</b> .....                           | <b>29</b> |
| 4.1      | Aufbau Reaktor I .....   | 31        |
| 4.2      | Darstellung von PbS-Nanopartikeln mit Reaktor I .....            | 35        |
| 4.2.1    | Anpassung der Stammlösungen für eine Verwendung im Reaktor ..... | 36        |
| 4.2.2    | Produktion von PbS-Nanopartikeln im Reaktor I .....              | 39        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.2.2.1  | Vergleich zwischen PbS aus dem Reaktor und aus der Kolbensynthese....       | 40        |
| 4.2.2.2  | Variation der Größe von PbS Nanopartikeln .....                             | 44        |
| 4.2.2.3  | Hochskalierung der PbS-Produktion durch den Reaktor I.....                  | 53        |
| 4.2.3    | Zusammenfassung der Ergebnisse unter Verwendung von Reaktor I .....         | 55        |
| 4.3      | Aufbau Reaktor II.....  | 55        |
| 4.3.1    | Kontinuierliche Pumpen.....   | 57        |
| 4.3.2    | Produktion von PbS-Nanopartikeln im Reaktor II.....                         | 58        |
| 4.3.2.1  | Produktion von PbS im Grammmaßstab.....                                     | 60        |
| 4.3.2.2  | Optimierung der Essigsäurezugabe zur Synthese von PbS Nanopartikeln.        | 60        |
| 4.3.2.3  | Charakterisierung von PbS-Nanopartikeln im Reaktor II.....                  | 63        |
| 4.3.3    | Zusammenfassung der Ergebnisse aus Reaktor II.....                          | 67        |
| 4.4      | Stabilität und optimierte Aufarbeitung von PbS-Nanopartikeln .....          | 67        |
| 4.4.1    | Ergebnisse aus optimierter Aufarbeitung von PbS-Nanopartikeln .....         | 74        |
| 4.4.2    | Messung der Quantenausbeuten von PbS .....                                  | 77        |
| 4.4.2.1  | Temperaturstabilität .....  | 77        |
| 4.5      | Anwendungsbeispiele für PbS-Nanopartikel .....                              | 80        |
| 4.5.1    | Ligandenaustausch von Ölsäure stabilisierten PbS-Nanopartikeln.....         | 80        |
| 4.5.2    | Anwendung von PbS-Nanopartikeln in einer Solarzelle <sup>57,80</sup> .....  | 84        |
| 4.5.3    | Anwendung von PbS-Nanopartikeln in einer Photodiode <sup>58,85</sup> .....  | 86        |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung.....</b>   | <b>89</b> |
| <b>6</b> | <b>Summary .....</b>  | <b>93</b> |
| <b>7</b> | <b>Experimenteller Teil .....</b>   | <b>95</b> |
| 7.1      | Methoden und Materialien .....  | 95        |
| 7.1.1    | Darstellung der Bleistammlösung für Reaktorsynthesen .....                  | 95        |
| 7.1.2    | Darstellung der Schwefelstammlösung für Reaktorsynthesen.....               | 95        |
| 7.1.3    | Darstellung der Essigsäurelösung zur Größeneinstellung der PbS-Nanopartikel | 95        |
| 7.1.4    | Darstellung der PbS Partikel durch Kolbensynthese.....                      | 95        |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| 7.1.5     | Darstellung der PbS Partikel durch Reaktorsynthese.....   | 96         |
| 7.1.6     | Aufarbeitung der PbS Partikel.....  | 96         |
| 7.1.7     | Reinigung der Mischkammer .....   | 96         |
| 7.1.8     | Ligandenaustausch von ölsäurestabilisiertem PbS mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ ..... | 96         |
| 7.1.9     | Ligandenaustausch von ölsäurestabilisiertem PbS mit Alkandithiolen .....                        | 97         |
| 7.2       | Charakterisierungsmethoden.....   | 97         |
| 7.2.1     | Optische Spektroskopie (Absorption / Emission) .....  | 97         |
| 7.2.1.1   | Bestimmung der Quantenausbeute <sup>25</sup> .....  | 99         |
| 7.2.2     | Thermogravimetrische Analyse .....  | 100        |
| 7.2.3     | Transmissionselektronenmikroskop.....   | 101        |
| 7.2.4     | Röntgendiffraktometrie .....  | 102        |
| <b>8</b>  | <b>Abbildungsverzeichnis .....</b>  | <b>105</b> |
| <b>9</b>  | <b>Literaturverzeichnis.....</b>  | <b>109</b> |
| <b>10</b> | <b>APPENDIX .....</b>   | <b>115</b> |
| 10.1      | Messergebnisse.....   | 115        |
| 10.1.1    | Bestimmung der Verweilzeitverteilung .....  | 115        |
| 10.1.2    | EDX-Messung zu PbS-Nanopartikeln .....  | 118        |
| 10.1.3    | Langzeitmessung von PbS .....   | 120        |
| 10.1.4    | Ergebnisse zur Oberflächenbelegung der PbS-Nanopartikel .....                                   | 122        |
| 10.1.5    | Durchflussmessung HNP-Pumpen mzt-7255 .....   | 124        |
| 10.1.6    | Verwendete Mischkammern .....   | 125        |
| 10.2      | Verwendete Chemikalien .....  | 127        |
| 10.3      | Gefahren- und Sicherheitshinweise.....  | 131        |
| 10.4      | Veröffentlichungen /Vorträge / Messen.....  | 139        |
| 10.5      | Danksagung.....   | 141        |
| 10.6      | Lebenslauf .....  | 143        |
| 10.7      | Erklärung.....  | 145        |



## Abkürzungsverzeichnis

|                      |   |
|----------------------|---|
| Abs                  | Absorption  |
| a.u.                 | arbitrary unit / willkürliche Einheit   |
| EDX                  | Energy Dispersive X-Ray Analysis / Energiedispersive Röntgenanalyse               |
| Emi                  | Emission  |
| ETFE                 | Ethylen-Tetrafluorethylen   |
| FWHM                 | Full Width at Half Maximum / Halbwertsbreite                                      |
| HOMO                 | Highest Occupied Molecular Orbital / höchstes, besetztes Molekülorbital           |
| LED                  | Light Emitting Diode / lichtemittierende Diode                                    |
| LUMO                 | Lowest Unoccupied Molecular Orbital / niedrigstes, nicht besetztes Molekülorbital |
| NIR                  | nahes Infrarot  |
| OA                   | Oleic Acid / Ölsäure  |
| OLA                  | Oleylamin   |
| P3HT                 | Poly(3-hexylthiophen)   |
| Pb(OAc) <sub>2</sub> | Blei(II)acetat  |
| PbS                  | Bleisulfid  |
| PCBM                 | [6,6]-Phenyl-C <sub>61</sub> -Buttersäuremethylester                              |
| PEEK                 | Polyetheretherketon   |
| OD                   | optische Dichte   |
| QA/QY                | Quantenausbeute / Quantum Yield   |
| QD                   | Quantum Dot / Quantenpunkt  |
| SAXS                 | Small-angle X-Ray scattering (Röntgenkleinwinkelstreuung)                         |
| TCE                  | Tetrachlorethylen   |
| TEM                  | Transmissionselektronenmikroskopie  |

|      |  |
|------|--|
| TGA  | Thermogravimetrische Analyse               |
| TMSS | Bis-(trimethylsilyl)-sulfid                |
| TOP  | Tri- <i>n</i> -octylphosphin               |
| UV   | Ultraviolett                               |
| XRD  | X-Ray Diffraction / Röntgendiffraktometrie |

# 1 Einleitung

Als Nanomaterial werden Teilchen bezeichnet, die in mindestens einer Dimension eine Größe von 1 bis 100 Nanometer ( $10^{-9}$  m) aufweisen und aus etwa 100 – 10000 Atomen aufgebaut sind. In diesen Bereichen weisen die Materialien Eigenschaften auf, die sich von makroskopischen Festkörpern aber auch von atomaren und molekularen Systemen stark unterscheiden können.<sup>1</sup> Je kleiner ein Partikel wird, desto größer wird der Anteil an Atomen, die sich direkt an der Oberfläche befinden. Dadurch wird maßgeblich die Reaktivität des Systems bestimmt. Dies hat einen grundlegenden Einfluss auf das chemische und physikalische Verhalten der Nanomaterialien. Mit diesem Einfluss befasste sich bereits 1959 der Physiker Richard Feynman in einem Vortrag „There’s plenty of room at the bottom“ am California Institute of Technology. Der Vortrag behandelte Möglichkeiten, die sich durch die Manipulation und Kontrolle von einzelnen Atomen ergeben und lässt sich als Grundlage der Nanotechnologie bezeichnen.<sup>1</sup>

Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops durch die IBM-Wissenschaftler Gerd Binnig und Heinrich Rohrer 1984 war es erstmals möglich, atomare Strukturen optisch darzustellen. Dies gab der Forschung ein essentielles Werkzeug an die Hand, mit der sich die Morphologie und die Oberflächenstruktur von kleinsten Strukturen zeigen und somit auch verstehen lassen.<sup>2</sup>

Seit diesem Zeitpunkt gewann die Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln stark an Bedeutung. Besonders hervorzuheben sind hier die Arbeiten von Arnim Henglein, der sich mit der Oberflächenchemie, der Photodegradation und den katalytischen Prozessen von kolloidalen Halbleitersystemen beschäftigte.<sup>3</sup> Zu dieser Zeit wurden auch die ersten Absorptionsspektren von CdS-Nanopartikeln in Dispersion aufgenommen. Die physikalische Interpretation des optischen Verhaltens nanoskaliger Halbleiter, sowie die erste Darstellung von Quantum Dots in Lösung 1985 lassen sich auf Louis Brus zurückführen.<sup>4</sup> Brus und Alexander Efros entdeckten, dass sich bei kleiner werdenden Partikeln diskrete Absorptionsmaxima ausbilden, die sich zu kürzeren Wellenlängen hin verschieben und postulierten den Größenquantisierungseffekt.<sup>5</sup>

1993 veröffentlichten Murray, Norris und Bawendi die sogenannte „hot-injection“-Methode zur Synthese von kolloidalem CdSe durch Pyrolyse einer organometallischen Cadmiumverbindung und einer Organophosphor-Selenverbindung.<sup>6</sup> Diese Syntheseroute ermöglicht die Darstellung von kristallinen, monodispersen und in Lösung stabilen

Nanopartikeln, die auch auf viele andere Halbleitermaterialien übertragbar ist.

Neben der nasschemischen hot-injection-Methode, die zur „*bottom-up*“- Syntheseroute zählt, also einem Verfahren, bei dem die Selbstorganisation von Atomen gezielt zum Aufbau größerer Strukturen genutzt wird, gibt es grundlegend noch eine zweite Möglichkeit Nanomaterial herzustellen. Auf diesem Wege werden makroskopische Stoffe, beispielsweise durch Mahlprozesse oder Lithographie, zu Nanopartikeln zerkleinert. Über das „*top-down*“-Prinzip können große Mengen Material dargestellt werden, allerdings erhält man auf diesem Wege oftmals breite Größen- und Formverteilungen und damit uneinheitliche Eigenschaften.<sup>1</sup>

Die Anwendungsgebiete von nanoskaligen Produkten sind breit gefächert: Aufgrund der ähnlichen Größenverhältnisse können sie mit biologischen Molekülen agieren und lassen sich so vielseitig in der medizinischen Forschung einsetzen.<sup>7</sup> Ebenso finden sie in diversen Bereichen der Materialwissenschaften und der Industrie Verwendung. Durch ihre optischen Eigenschaften ist in den letzten Jahren ein besonderes Interesse am Einsatz von Quantenpunkten in der Photovoltaik, der Displaytechnik sowie LED-Beleuchtungssystemen zu beobachten.<sup>8,9,10</sup> Weiterhin können sie als Fluoreszenzmarker eingesetzt werden, da Quantenpunkte im Vergleich zu organischen Farbstoffen weniger sensitiv gegen Photooxidation sind und sich durch eine schmale, vom ultravioletten bis zum infraroten Spektralbereich einstellbare Fluoreszenz bei gleichzeitig breitbandiger Absorption auszeichnen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, QDs aus einem sehr breiten Lichtspektrum anregen zu können.<sup>11</sup>

Mit der Vielzahl an Verwendungsmöglichkeiten gewinnt die Nanotechnologie zunehmend an wirtschaftlicher Bedeutung. Der weltweite Umsatz für das Jahr 2015 wird auf drei Billionen Dollar prognostiziert. Allein in Deutschland gibt es rund 1000 Unternehmen und 800 Forschungseinrichtungen, die sich mit Nanotechnologie befassen, diese beschäftigen ca. 70000 Mitarbeiter.<sup>12,13</sup>

Die Entwicklung der Nanotechnik als industrieller Wachstumszweig verspricht viele Möglichkeiten, verdeutlicht aber auch die Notwendigkeit für den Chemiker, die Synthese von Nanopartikeln dahingehend zu optimieren, dass sie kostengünstig und verlässlich im großen Maßstab und stabil für alle weiteren Anwendungen dargestellt werden können.

## 2 Aufgabenstellung

Um Nanopartikel für technische Anwendungen zur Verfügung zu stellen, ist eine Alternative zur klassischen Laborsynthese im kleinvolumigen Glaskolben essentiell. Die Motivation für diese Forschungsarbeit ist die Entwicklung eines automatisierten Produktionsprozesses zur Produktion von NIR-emittierenden Halbleiter-Nanopartikel bei gleichbleibend hoher Qualität und Stabilität.

Im Fokus dieser Dissertation stand der Aufbau eines Flussreaktors zur Synthese von Bleisulfid-Nanopartikeln. Als Basis dienten im Besondern die Arbeiten von Niehaus und Ness, die sich während ihrer Promotion hauptsächlich mit der Entwicklung eines kontinuierlichen Reaktors für die Synthese von II-VI-Kern- und Kern/Schale- Partikeln beschäftigten.<sup>14,15</sup>

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in die folgenden Punkte:

- Entwicklung und Erprobung eines Reaktoraufbaus zur kontinuierlichen Synthese von PbS-Partikeln im Grammmaßstab pro Stunde
- Darstellung sphärischer PbS-Kerne mit einstellbaren Emissionsmaxima zwischen 1000 und 1600 nm sowie schmaler Größenverteilung
- Optimierung der Aufarbeitungsmethodik mit dem Ziel einer hohen Lagerstabilität
- Austausch der organischen Ligandenhülle der Bleisulfide gegen verschiedene kürzere Liganden im Hinblick auf eine optimierte Verarbeitung für technische Anwendungen

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften der Bleisulfide wurden Absorptions- und Fluoreszenzspektren aufgenommen. Durch diese Messungen kann auf die Größe der Partikel geschlossen werden, vor allem lassen sich dadurch Aussagen zu Größenverteilung und Qualität der Proben treffen. Um die Form und die Monodispersität der Partikel zu analysieren wurden HRTEM-Untersuchungen vorgenommen. Diese stellen zusätzlich die Kristallinität der Partikel dar, die ebenfalls über Röntgendiffraktometrie gezeigt werden sollte. Die thermogravimetrische Analyse wurde zum Aufschluss des Verhältnisses von organischen Liganden zu anorganischem Material herangezogen und diente zudem der Konzentrationsbestimmung.



### 3 Theorie

Obwohl sich Nanopartikel (altgriechisch: νᾶνος *nános* „Zwerg“) grundsätzlich als kleine Ausschnitte aus dem Gitter eines Festkörpers verstehen lassen, unterscheiden sie sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften teilweise grundlegend. Dies ist unter anderem auf das sich stark verändernde Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis bei immer kleiner werdenden Teilchen zurückzuführen.

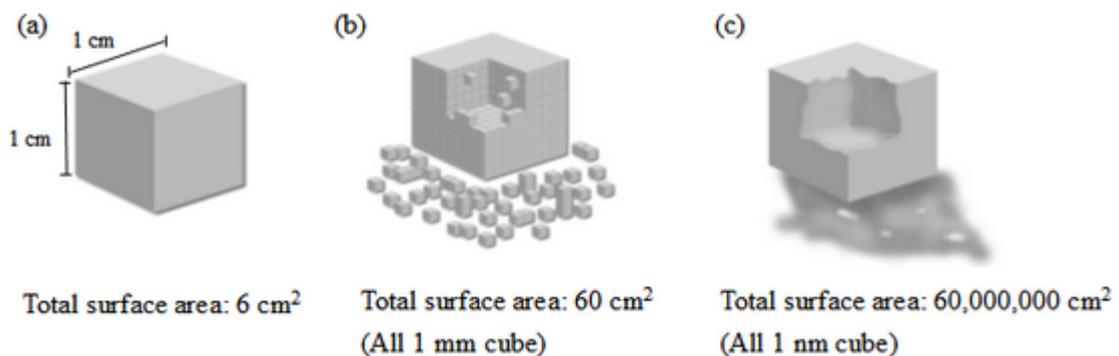


Abbildung 1: Oberflächen zu Volumenverhältnis

Je kleiner ein Teilchen ist, desto größer wird sein Anteil an reaktiver, energiereicher Oberfläche im Verhältnis zu seinem Volumen, wie in Abbildung 1 gezeigt. So liegen bei einem Partikel mit einem Durchmesser von 10 nm etwa 20%, bei einem zehnfach kleineren Partikeldurchmesser bereits 99% der Atome an der Oberfläche.<sup>16</sup>

Die Atome an der Oberfläche tragen entscheidend zur Freien Energie eines Systems bei. Sie besitzen eine ungesättigte Koordinationssphäre, die sich durch Reaktionen mit weiteren Atomen oder Ionen zum makroskopischen Festkörper entwickeln, oder durch die Ausbildung einer andersartigen Schicht abgesättigt und im Wachstum limitiert werden kann. Der bottom-up-Methode folgend, werden Nanopartikel hauptsächlich nach diesem Prinzip synthetisiert. Der Kern des Partikels bildet eine kleine Kristalleinheit aus wenigen Hundert bis Tausend Atomen. Das Kernmaterial können Metalle, Halbleiter oder Isolatoren sein. Um den Nukleus wird eine Hülle aufgewachsen, die diesen elektronisch und sterisch abschirmt und an weiterem Wachstum hindert. Für die Hülle bieten sich Moleküle aus Kohlenstoffketten mit freien Elektronenpaaren an einem Ende zur Koordination mit der Kristalloberfläche an, wie

zum Beispiel Carbonsäuren, Amine oder Phosphine, die zudem auch die Löslichkeit der Partikel maßgeblich bestimmen.

Das Wachstum von Nanopartikeln kann in unterschiedlichen Richtungen unterschiedlich stark eingegrenzt werden, so dass es unter eine Grenze von 100 nm zum Verlust einer Dimension kommt. Man unterscheidet zwischen Nanomaterial, das sich in zwei Dimensionen ausbilden kann, wie zum Beispiel Nanofilme („nano sheets“) oder Material, das nur eindimensional ausgedehnt erscheint, wie Nanodrähte. Desweiteren gibt es Partikel, die in ihrem Wachstum in allen drei Raumrichtungen eingeschränkt sind und somit als dimensionslos gesehen werden. Als Beispiel dafür stehen die Quantenpunkte (eng. quantum dots).<sup>1</sup>

### 3.1 Halbleiter-Nanopartikel

Die Energieniveaus eines einzelnen Atoms ( $N=1$ ) sind isoliert und diskret. Durch Wechselwirkung mit einem weiteren Atom entstehen aus den energetisch gleichwertigen Atomorbitalen AO bindende und anti-bindende, delokalisierte Molekülorbitale MO. Bei einer größeren Anzahl an Atomen überlagern sich die Molekülorbitale zu quasi-kontinuierlichen Bändern, wobei das energetisch niedrigere den bindenden Charakter aufweist. Dieses wird als Valenzband bezeichnet. Das darüber liegende besitzt antibindenden Charakter, und wird als Leitungsband bezeichnet. Die Ausbildung der Bänder über die MO-Theorie ist in

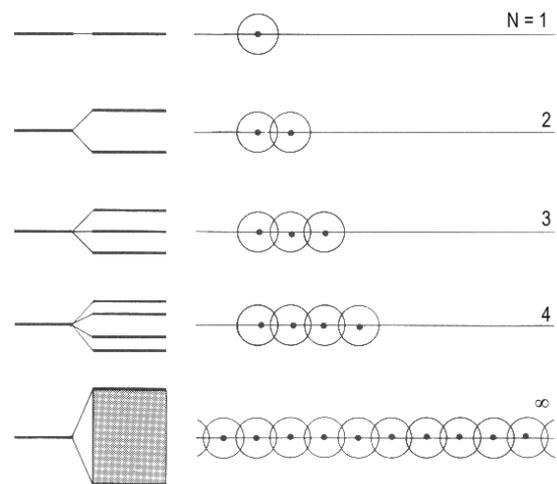


Abbildung 2: Bildung eines Bandes aus Atomorbitalen<sup>88</sup>

Halbleiter-Nanopartikel besitzen eine Energielücke zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband  $E_g$ , die bei Anregung durch Photonen  $E_{photon} = h\nu$  überwunden werden kann, dargestellt in Abbildung 3. Durch Absorption dieses Photons werden Elektronen-Loch-Paare, auch Exzitone genannt, ausgebildet, die unter erneuter Abgabe eines Photons rekombinieren können. Das höchste besetzte Molekülorbital besitzt bei Bleisulfiden hauptsächlich den Charakter des 3p-Orbitals des Schwefels, das niedrigste unbesetzte Molekülorbital kann dem 6p-Orbital des Bleis zugeschrieben werden.<sup>17</sup>

Das Besondere an Halbleiter-Nanopartikeln ist hierbei, dass der Energieabstand  $E_g$  zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand nicht nur vom Material selber, sondern im nanoskaligen Bereich auch von der Größe der Partikel abhängig ist. Die Veränderung der Bandlücke in Abhängigkeit zur Variation der Partikelgröße wird als Größenquantisierungseffekt beschrieben. Ist der Radius eines Halbleiter-Nanopartikels kleiner als dessen Exziton-Bohr-Radius wirken sich größenabhängige Eigenschaften stark aus.

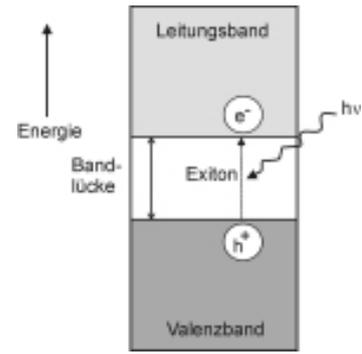


Abbildung 3: Energieniveauschema eines Halbleiters

In Abbildung 4 (links) sind die möglichen Bandlücken  $E_g$  typischer Halbleiter-Nanopartikel von 3 nm (in der Abbildung mit ▼ gekennzeichnet) bis 10 nm ▲ Durchmesser, inklusive der Festkörperbandlücke ● aufgezeigt. Die Werte stammen aus einer Berechnung nach Gleichung (1). Der Exziton-Bohr-Radius von PbS ist mit 18 nm vergleichsweise groß.<sup>18</sup> Die Bandlücke liegt zwischen 1.24 eV für 3 nm sphärische Partikel und 0.37 eV für den makroskopischen Festkörper. Liegt die Bandlücke einer Probe zwischen 3.1 und 1.8 eV, entspricht das dem Spektralbereich von 400 bis 675 nm. Die Änderung der Partikelgröße kann wie im Fall von CdSe (Abbildung 4, rechts) für das Auge sichtbar gemacht werden. Die Partikelgröße steigt hier von links nach rechts.

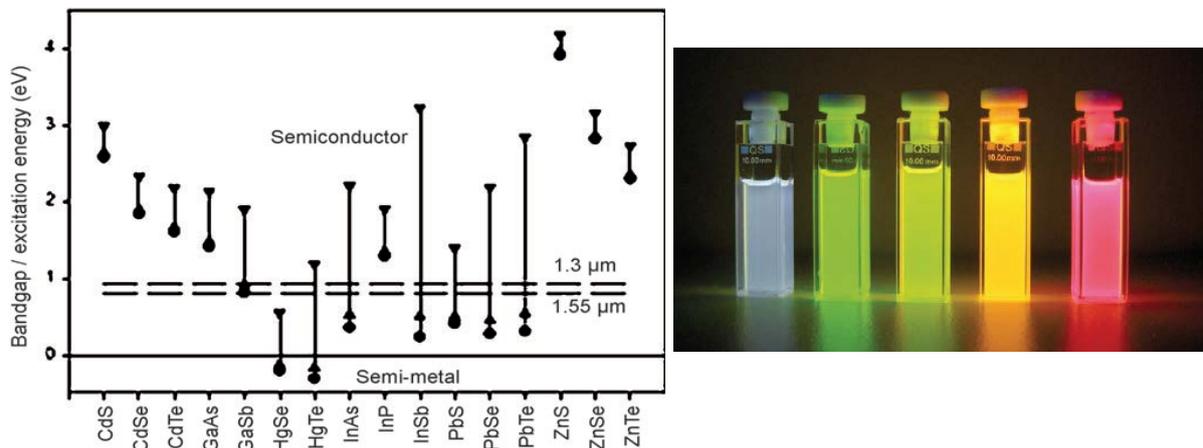


Abbildung 4: links: Bandlücken einiger Halbleiter-Nanopartikel<sup>19</sup>, rechts: kolloidale Lösungen von CdSe mit unterschiedlichen Partikelgrößen

Um die größenabhängige Veränderung der Bandlücke zu beschreiben, lässt sich das Modell des Teilchens im Kasten, bzw. des unendlichen Potentialtopfs, heranziehen. Die Änderung der

Bandlücke  $\Delta E_g$  mit dem Partikelradius unter Berücksichtigung der Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch wird durch die Brus-Formel beschrieben.<sup>20</sup>

$$\Delta E_g = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8 r^2} \left( \frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8 e^2}{4 \pi \epsilon r} \quad (1)$$

mit  $r$ : Teilchenradius,  $m_e$ : Masse des Elektrons,  $m_h$ : Masse des Lochs und  $\epsilon$ : Hochfrequenz-Dielektrizitätskonstante

Der erste Term der Brus-Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Energie vom Radius des Potentialtopfs nach dem Teilchen-im-Kasten-Modell bzw. vom Partikelradius. Der zweite Term bezieht sich auf die Coulombwechselwirkungen zwischen Elektron und Loch in diesem Potentialtopf. Die unterschiedliche Beweglichkeit der Ladungsträger in einem Material gegenüber dem Vakuum wird hierbei vereinfacht durch deren effektive Massen ausgedrückt.

Die Werte der effektiven Massen stammen aus Festkörperbetrachtungen, und auch die Annahme des Kastenmodells ist im Grunde zu einfach gewählt, weshalb die Brus-Formel für größere Partikel gut funktioniert, bei besonders kleinen Partikeln aber große Unterschiede zu experimentell gewonnenen Daten aufweist.<sup>6</sup>

### 3.2 optische Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln

Absorptionsspektren von Halbleiter-Nanopartikeln entstehen aus der Überlagerung verschiedener energetischer Übergänge. Je nachdem, wie monodispers eine Probe ist, also in ihrer Größe gleichartig, lassen sich einzelne Übergänge direkt zuordnen. Abbildung 5 zeigt links die möglichen elektronischen Übergänge für vier monodisperse Proben Bleisulfid-Nanopartikel. Das erste Maximum entsteht durch die Anregung eines Elektrons in den exzitonischen Grundzustand von  $1 S_{\text{hole}}$  nach  $1 S_{\text{electron}}$ . Mit dem Energiewert dieses Übergangs lässt sich über die Brus Formel die Partikelgröße eines Teilchens berechnen. Das nächste bei Probe #3 und #4 gut sichtbare Maximum entsteht durch dem Übergang von  $1 P_{\text{hole}}$  nach  $1 P_{\text{electron}}$ , der in der rechten Abbildung in blau detaillierter dargestellt ist.

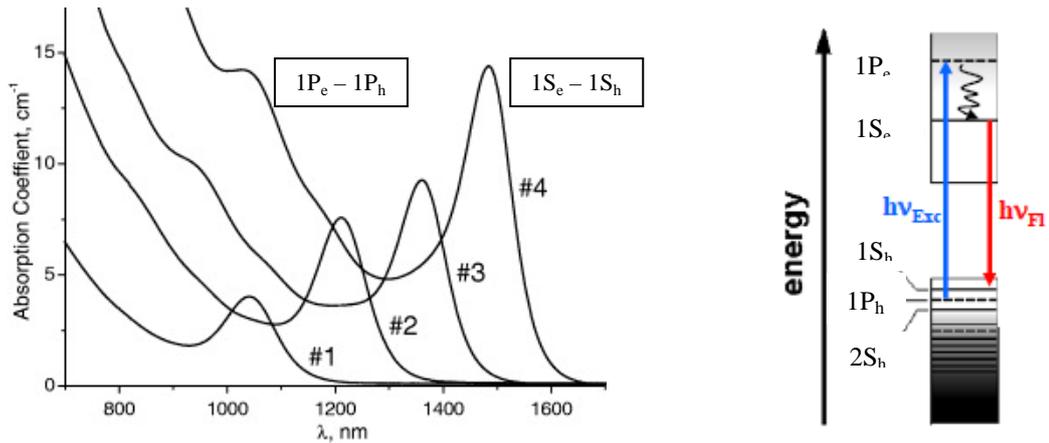


Abbildung 5: Absorptionsspektrum mit möglichen Übergängen für PbS<sup>21,22</sup>

Zwischen diesen sichtbaren Übergängen befinden sich weitere, nach spektroskopischen Auswahlregeln allerdings verbotene, Übergänge, weshalb das Spektrum in diesem Bereich ein Minimum zeigt. Die dann nachfolgenden Übergänge liegen energetisch so dicht beieinander, dass sie im Spektrum nicht mehr einzeln auszumachen sind. Sie sind als Schultern bzw. kontinuierlicher Anstieg des Spektrums zu sehen.

Bei der Fluoreszenzspektroskopie wird die Energie der Strahlung gemessen, die Nanopartikel nach der Anregung emittieren, also die Energie, die bei der Rekombination eines Elektronen-Loch-Paars frei wird. Da die Nanokristalle nach der Relaxation der Anregungsenergie nur aus dem niedrigsten angeregten Zustand emittieren, lässt sich nur ein Maximum detektieren. Abbildung 6 zeigt Emissionsspektren von, im Rahmen der vorliegenden Arbeit, synthetisierten PbS-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe. Auch hier lässt sich der Größenquantisierungseffekt gut beobachten. Das erste Emissionsspektrum (rot dargestellt) zeigt ein Maximum um 1000 nm, diese Partikel haben einen Durchmesser von ca. 3 nm was einer Bandlücke von 1.2 eV entspricht. Das letzte Spektrum (petrolfarben) zeigt ein Maximum bei 1550 nm, diese Partikel haben einen Durchmesser von ca. 8 nm und eine Bandlücke von 0.8 eV.

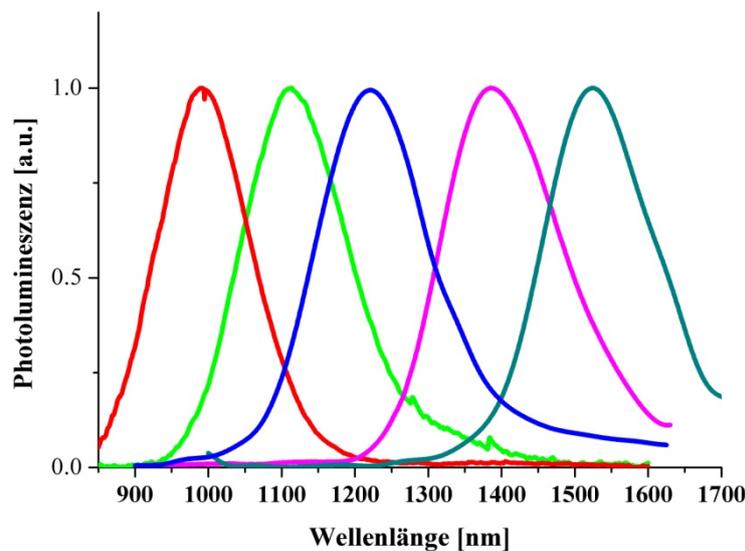


Abbildung 6: Emissionsspektren von PbS-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe

Ein Merkmal der aufgenommenen Spektren, mit dem sich durch eine Emissionsmessung eine Aussage über die Qualität einer Probe treffen lässt, ist die Breite des Signals auf halber Höhe, der FWHM (full width at half maximum). Die Breite eines Emissionssignals ist stark von der Beschaffenheit der Probe abhängig: Einfluss haben beispielsweise die Form und die Oberflächenbeschaffenheit der Partikel, das Lösungsmittel und die Messtemperatur, besonders aber macht sich die Größenverteilung einer Probe bemerkbar. In Abbildung 7 ist das Absorptions- (blau) und das Emissionsspektrum (rot) eines Nanopartikelensembles sowie die Fluoreszenzmessung eines einzelnen Partikels dargestellt (grau). Krauss und Peterson haben Einzelpartikelfluoreszenzen an PbS-Nanopartikeln untersucht.<sup>23</sup> Für eine Probe mit einem Emissionsmaximum bei 1000 nm erhielten sie für die Einzelmessung einen FWHM von 100 meV was einem FWHM von 81 nm entspricht. im Ensemble wird typischerweise ein FWHM von ca. 170 nm erreicht. Dass das Emissionssignal eines einzelnen Partikels überhaupt eine Linienbreite aufweist, beruht hauptsächlich Gitterschwingungen und Fehlstellen im Kristall.

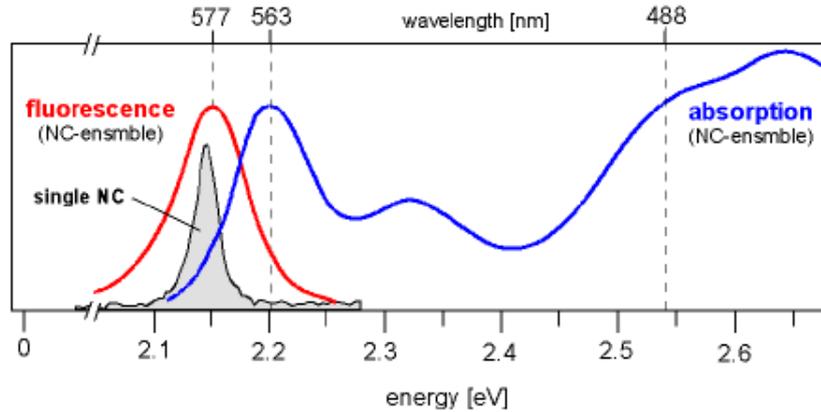


Abbildung 7: (rot) Emissions- und Absorptionsspektrum (blau) eines Nanopartikelensembles im sichtbaren Bereich sowie Emissionsspektrum eines einzelnen Partikels (grau schattiert)

In Abbildung 7 ist außerdem zu sehen, dass das Maximum der Absorption gegenüber dem der Emission zu kleinerer Wellenlänge hin verschoben ist. Dieser einhergehende Energieunterschied lässt sich anhand des Schemas in Abbildung 8 erklären. Hier sind zwei elektronische Zustände eines zweiatomigen Moleküls gezeigt. Bei Anregung wird ein Elektron aus dem niedrigsten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands  $E_0, v'' = 0$  senkrecht in ein Niveau mit passender Schwingungswellenfunktion im angeregten Zustand angehoben (blauer Pfeil  $E_{Anregung}$ ). Der wahrscheinlichste Übergang in der gezeigten Darstellung ist der Übergang nach  $E_1, v' = 2$ . Das Elektron relaxiert anschließend zunächst strahlungslos in den Schwingungsgrundzustand  $E_1, v' = 0$  des angeregten Zustands. Anschließend fällt es unter Abgabe messbarer Strahlung senkrecht in den elektronischen Grundzustand  $E_0$  zurück (grüner Pfeil  $E_{Emission}$ ). Nach dem Prinzip der Kompatibilität der Wellenfunktionen landet es dabei hauptsächlich in dem angeregten Schwingungszustand  $E_0, v'' = 2$ . Der weitere Rückfall in  $E_0, v'' = 0$  erfolgt dann wieder strahlungslos. Der Stokes-Shift resultiert aus der Energiedifferenz zwischen  $E_{Anregung}$  und  $E_{Emission}$ .

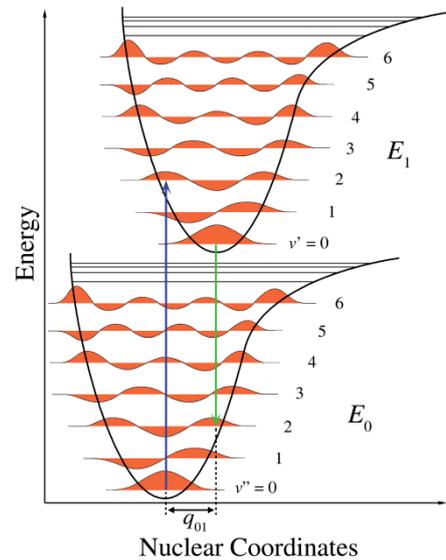


Abbildung 8: Franck Condon Prinzip<sup>14</sup>

Bei PbS-Nanopartikeln variiert der Abstand zwischen dem Emissions- und dem

Absorptionsmaximum je nach Partikelgröße, wobei kleine Partikel einen größeren Abstand zwischen dem Emission- und dem Absorptionsmaximum zeigen.<sup>24</sup>

Im Idealfall würde jedes absorbierte Photon in der Emission eines anderen Photons resultieren. Das Verhältnis zwischen der Anzahl an emittierten und absorbierten Photonen wird als Quantenausbeute bezeichnet. Der beschriebene Idealfall entspräche einer Quantenausbeute von 1 und legt ideale kristalline Strukturen des betrachteten Halbleiters zugrunde. In der Realität ist ein Nanokristall jedoch nicht perfekt aufgebaut. Besonders an der Oberfläche können Defektstellen entstehen, die durch die freien Ladungsträger abgesättigt werden. Das angeregte Elektron wird dabei abgefangen und steht dann nicht mehr für eine (strahlende) Rekombination zur Verfügung, wodurch die Quantenausbeute herabgesetzt wird. Für PbS-Kerne werden typischerweise Quantenausbeuten bis zu 45% angegeben.<sup>25,26,27</sup>

### **3.3 Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln**

Bei der Herstellung von Nanopartikeln wird grundsätzlich zwischen zwei Verfahren unterschieden. Eine eher physikalische Herangehensweise wird als „top-down“-Prinzip bezeichnet: Dabei werden makrokristalline Materialien beispielsweise durch Mahl- oder Lithographieprozesse zerkleinert. Eine weitere „top-down“-Herstellungsmethode ist die Molekularstrahlepitaxie. Dieses Verfahren stößt jedoch bei der Synthese von besonders kleinen Partikeln an seine Grenzen. Zudem ist die Größenverteilung der Probe auf diese Weise sehr breit.<sup>1,16</sup>

Der chemische Ansatz zur Herstellung von Nanopartikeln basiert auf dem „bottom-up“-Prinzip. Hierbei werden die Partikel aus der Verbindung einzelner Atome miteinander aufgebaut. Zu diesen Verfahren zählen Mikroemulsions-, Gasphasen- und Kolloidsynthesen.<sup>1,28</sup>

Bei der Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln werden Partikel verlangt, die in ihrer Form und Größe einheitlich sind, einen hohen, möglichst defektfreien Kristallanteil besitzen und als Dispersion eine gute Stabilität aufweisen. Diese Ansprüche kann die hot-injection-Methode, eine Variante der Kolloidsynthese, erfüllen.

### 3.3.1 „hot-injection“-Prinzip

Der Begriff der „hot-injection“ wurde 1993 von Murray, Norris und Bawendi bei der Synthese von Cadmiumchalkogeniden (Sulfide, Selenide und Telluride) beschrieben. Dabei kommt es durch Injektion von organometallischen Reaktanden in eine heiße organische Lösung zur Pyrolyse. Auf diese Weise können reproduzierbar Nanokristalle mit schmaler Größenverteilung, definiertem Durchmesser von 1 bis 10 nm und einheitlicher Kristallstruktur dargestellt werden.<sup>6</sup>

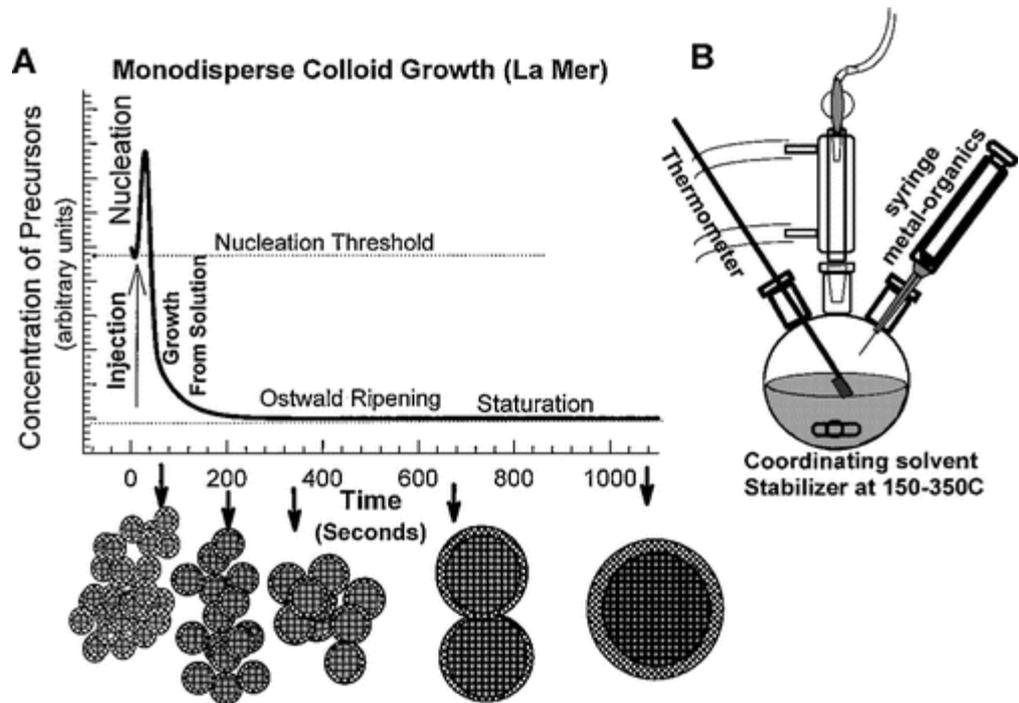


Abbildung 9: Nukleation und Wachstum monodisperser Nanopartikel nach LaMer<sup>29</sup>

In Abbildung 9 ist die Entstehung monodisperser Nanopartikel nach dem Konzept von LaMer (links) gezeigt. In der rechten Abbildung ist ein klassischer Aufbau einer solchen Synthese gezeigt. Dieser besteht aus einem Dreihalsglaskolben, welcher mit einem Thermometer, einem an Vakuum und Inertgas angeschlossenen Rückflusskühler, sowie einem weiteren Abgang mit der Möglichkeit der Injektion von Precursoren ausgestattet ist. Die Synthese lässt sich in drei Abschnitte unterteilen (siehe auch Abbildung 9 links): Die Injektion der einen Vorstufenlösung über eine Spritze in die Lösung im Kolben führt zu einem rapiden Konzentrationsanstieg. Ist eine kritische Nukleationskonzentration überschritten, kommt es zur Bildung von kleinsten kristallinen Nukleationskeimen. Dieser Zeitabschnitt wird möglichst kurz gehalten, um eine schmale Größenverteilung des späteren Ensembles zu gewährleisten. Die zweite, meist längere Phase tritt ein nachdem die Monomerkonzentration

den Nukleationsschwellenwert wieder unterschritten hat und besteht aus dem Wachstum der Keime zu Partikeln durch Anlagerung weiterer PbS-Monomere aus der Reaktionslösung. Es hat sich gezeigt, dass die Temperatur der Wachstumsphase etwas niedriger als die der Nukleationsphase sein sollte. Wird die Temperatur für die Wachstumsphase etwas erniedrigt verhindert man die Bildung weiterer Nukleationskeime und fördert das Partikelwachstum durch die Anlagerung der Reaktanden an bereits bestehende Keime. Das Wachstum erfolgt entweder bis zu dem Zeitpunkt an dem die Synthese, beispielsweise durch schnelles Abkühlen der Lösung, gestoppt wird oder alle Monomere verbraucht sind. Sind keine Monomere mehr vorhanden, kann zusätzlich Ostwald-Reifung einsetzen. Hier lösen sich kleinere Partikel durch die höhere Oberflächenenergie wieder in ihre Monomere auf und diese lagern sich dann wieder an größere Kristallstrukturen an.

Murray et al. beschreiben als erste die Synthese von Bleichalkogeniden durch hot-injection. Sie erhielten sphärische PbSe-Nanopartikel mit Durchmessern von 3.5 bis 15 nm durch Injektion von Trioctylphosphin-Selen in eine Lösung aus Bleioleat in Diphenylether.<sup>6</sup>

Die Darstellung von Bleisulfid-Nanopartikeln mit Absorptionsmaxima von 800 bis 1800 nm mit einer schmalen Größenverteilung ist Hines und Scholes 2003 gelungen. Sie lösten Bis-(trimethylsilyl)-sulfid in Octadecen, das sie im Verhältnis 1:2 in Bleioleat (aus Bleioxid und Ölsäure) injizierten. Die Einstellung der Größe erfolgte durch Variation der Injektionstemperatur und Wachstumszeit. Es konnten so reproduzierbar einige hundert Milligramm PbS pro Ansatz dargestellt werden.<sup>30</sup>

Auf ähnlichen Darstellungsrouten konnten, unter anderem von Sargent oder Cademartiri, im NIR-Bereich emittierende Bleisulfide mit Quantenausbeuten von bis zu 60% synthetisiert werden.<sup>31,32,26</sup>

### **3.3.2 Einfluss und Funktion von Liganden**

Ebenfalls entscheidend für eine erfolgreiche Synthese von Nanopartikeln ist der Einsatz von Stabilisatoren bzw. Liganden. Diese werden den Vorstufenlösungen beigemischt, stabilisieren die Anionen und Kationen, und unterstützen die Komplexbildung zu PbS-Monomeren. Die Liganden müssen mehrere Anforderungen erfüllen. Die Bindungsstärke muss so schwach sein, dass sie nach der Monomerbildung die Nukleation und das Wachstum der Nanokristalle zulassen, jedoch so gut an der Partikeloberfläche binden, dass sie die Ausbildung von Aggregaten, und damit ein späteres Ausfallen der Partikel verhindern. Liganden schützen die Kristalloberfläche vor Oxidation und anderen Reaktionen, definieren den Abstand zwischen

den Partikeln, regulieren deren Löslichkeit, können elektrische Leitfähigkeiten beeinflussen und das Wachstum der Partikel in einer bestimmten Form begünstigen indem sie sich bevorzugt bzw. unterschiedlich stark an bestimmte Kristallebenen koordinieren. Weiterhin sollten sie einen hohen Siedepunkt besitzen, da Nukleationstemperaturen zur Partikelsynthese oftmals über 200°C liegen. Gängige Liganden sind Amine, Amide, Carbonsäuren, Thiole oder Phosphorverbindungen mit meist langen Alkylgruppen, auch Stickstoff-enthaltende Aromaten eignen sich als organische Stabilisatoren. In Abbildung 10 ist auf der linken Seite ein PbS-Nanopartikel mit organischer Ligandenhülle geigt. Auf der rechten Seite sind, für diese Partikel typischerweise verwendete Stabilisatoren, wie Ölsäure (*cis*-Octadec-9-ensäure) und Trioctylphosphin abgebildet. Beide Liganden koordinieren mit der polaren Kopfgruppe an der Oberfläche des Nanokristalls. Die langen Kohlenstoffketten definieren die Löslichkeit.<sup>31,26,28</sup>

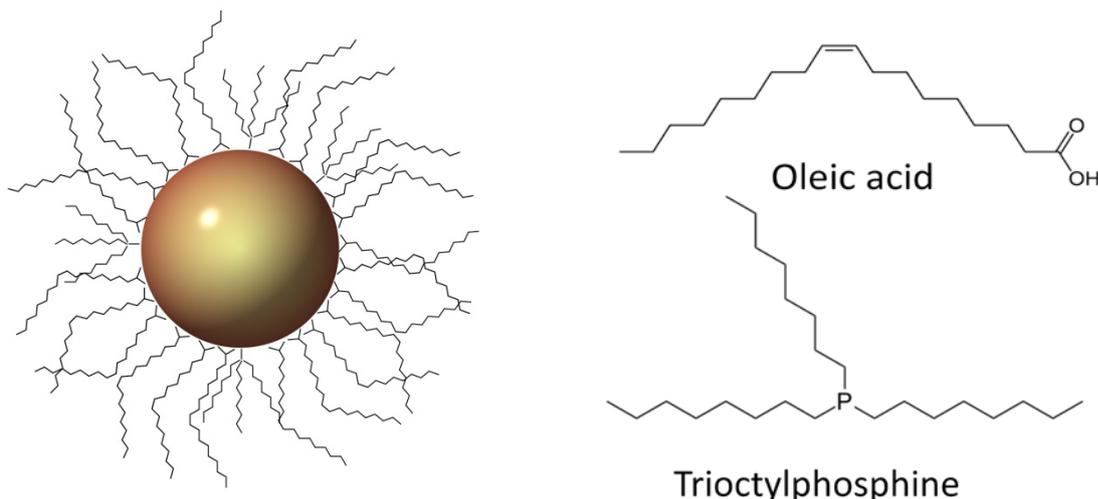


Abbildung 10: Bleisulfid-Nanopartikel mit organischen Liganden

Beispiele für den Einfluss der Liganden werden u.a. bei Nutzung von TOP von Abel et al. für die PbS-Synthese gezeigt: hier können schmalere Größenverteilung sowie höhere Quantenausbeuten erzielt werden als bei Synthesen ohne TOP als Stabilisator.<sup>33</sup> Moreels et al. beschreiben, dass durch die Verwendung von TOP die Synthese von PbS mit Absorptionsmaxima zwischen 850 und 1700 nm mit gleichmäßiger, guter Größenverteilung möglich ist. Der Verzicht auf TOP führt zwar zu noch schmalere Größenverteilungen, lässt aber nur eine enge Größeneinstellung zwischen 4 und 6 nm zu.<sup>34</sup> In ihrer Dissertation beschreibt Mona Nagel die Synthese unterschiedlicher Formen von Bleisulfid, zum Teil durch die Wahl eines geeigneten Stabilisators.<sup>35</sup> Dieser Effekt wird ebenfalls von A.J. Houtepen et

al. für PbSe gezeigt. So kann die Zugabe von Essigsäure in die Bleioleatvorstufenlösung sowohl die Größe als auch die Form der erhaltenen Nanopartikel stark beeinflussen: Essigsäure ist ein sehr viel kürzerer Ligand als Ölsäure, die sie zum Teil ersetzt. Die sterische Hinderung an der Partikeloberfläche ist deshalb geringer und somit können sich die Kristallstrukturen anders ausbilden. Es ist damit möglich, würfel- oder sternförmige Partikel mit einem Durchmesser bis zu 120 nm zu erhalten.<sup>36</sup>

Welchen Einfluss Liganden auf die Stabilität von Bleisulfid-Nanopartikel haben können, wurde unter anderem auch in der Arbeitsgruppe von Alivisatos untersucht: hier wird die Passivierung der Partikeloberfläche durch Ölsäure beschrieben.<sup>37</sup> In der Arbeitsgruppe Sargent werden zur besseren Anwendung für Solarzellen die Liganden der PbS-NPs postsynthetisch ausgetauscht. Zum einen lässt sich über kürzere Liganden der Partikel-Partikelabstand verringern und somit die elektrische Leitfähigkeit erhöhen. Vor allem lassen sich durch geeignete Liganden Defektstellen an der PbS-Oberfläche absättigen, so dass Leitungsband-Elektronen nicht von diesen abgefangen werden können. PbS-Nanopartikel haben meist eine  $\text{Pb}^{2+}$ -reiche Oberfläche. 1,2-Ethandithiol ersetzt die deprotoniert gebundene Ölsäure an den Oberflächenkationen. Um die  $\text{S}^{2-}$ -Anionen zu passivieren kann Cadmium-Tetradecylphosphonsäure eingesetzt werden. Als weitere Möglichkeit kann auch komplett auf eine organische Ligandenhülle verzichtet werden, indem die Oberfläche allein durch Bromanionen geschützt wird.<sup>38</sup>

Den Ansatz mit Hilfe von Halogeniden die Oberfläche der Nanopartikel vor späteren Oxidationsreaktionen zu schützen, verfolgten auch Zhang et al.. Sie verwendeten Bleihalogenide direkt als Bleiquelle zur Synthese von PbS und verglichen die Stabilität der erhaltenen Produkte. Blei(II)iodid eignet sich nicht zur Synthese monodisperser PbS-Nanopartikel. Mit Blei(II)chlorid und Blei(II)bromid entstehen PbS mit schmalen, scharfen Absorptionsspektren und, je nach Synthesetemperatur, einstellbaren Partikelgröße. Für den Stabilitätsvergleich werden PbS aus Blei(II)oxid synthetisiert. Je eine Probe PbS aus  $\text{PbCl}_2$  sowie eine aus PbO werden in Tetrachlorethylen an Luft gelagert und die Absorption über 30 Tage vermessen. Das Absorptionsmaximum der auf  $\text{PbCl}_2$  beruhenden Probe bleibt über einen Monat konstant. Auch die Quantenausbeute bleibt über diesen Zeitraum konstant bei etwa 45%. Das Signal der Probe aus PbO verschiebt sich innerhalb dieser Zeit um etwa 100 nm zu kürzeren Wellenlängen und wird insgesamt breiter, ein Hinweis, dass der kristalline PbS-Bereich an der Oberfläche oxidiert und die Größenverteilung breiter wird. Die Quantenausbeute liegt anfänglich bei 30% und steigt in dieser Zeit etwas. Aus den Proben

hergestellte Solarzellen, zeigen mit 6.5% den höchsten Wirkungsgrad für die PbS-Partikel aus Bleichlorid. Aus Bleioxid synthetisierte Zellen besitzen eine Effizienz von 4.4%.<sup>39</sup>

### 3.4 Physikalische Daten zu PbS

Bleisulfide gehören zur Gruppe der IV-VI-Halbleiter. Die Nanopartikel kristallisieren, unabhängig von der Größe und den Synthesebedingungen immer in Steinsalzstruktur.<sup>40</sup> Dies trifft ebenfalls auf das Bulkmaterial zu. Abbildung 11a zeigt ein TEM Bild von Bleisulfidnanopartikeln mit einem Durchmesser von ca. 10 nm, die sich nahezu lückenlos in hexagonaler Packung zueinander auf dem TEM-Netz angeordnet haben. Unten rechts ist eine Elektronenbeugung der Partikel dargestellt, oben links wurden der Beugung die jeweiligen Kristallebenen der Steinsalzstruktur zugeordnet. In Abbildung b ist eine HRTEM-Aufnahme eines PbS-Partikels abgebildet. Abbildung c zeigt dazu ein Einkristallmodell für Bleisulfid mit den jeweiligen Kristallflächen.

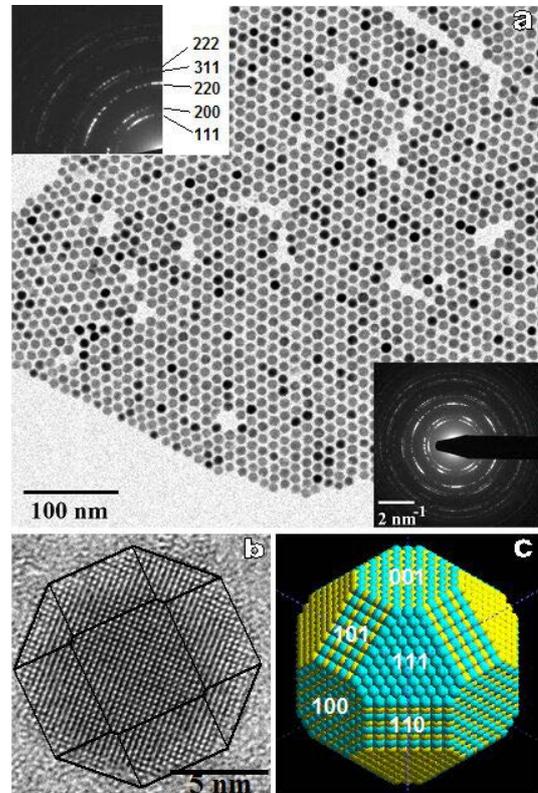


Abbildung 11: PbS-Nanopartikel<sup>35</sup>

| Physikalische Daten <sup>35,18,41</sup> |  |
|---|--|
| <b>Bandlücke</b> (makrokristallin)      | 0.37 eV ( $\cong$ 3300 nm)               |
| <b>Bandlücke</b> (nanoskopisch)         | 0.78 – 1.24 eV ( $\cong$ 1600 – 1000 nm) |
| <b>Exziton-Bohr-Radius</b>              | 18 nm                                    |
| <b>Effektive Masse</b> (Elektron)       | 0.087 $m_0$                              |
| <b>Effektive Masse</b> (Loch)           | 0.083 $m_0$                              |

### 3.5 Nanopartikel durch kontinuierliche Synthese

Zur Produktion unterschiedlicher Nanopartikelsysteme durch hot-injection aus dem Kolben gibt es zahlreiche Veröffentlichungen. Die Mechanismen sind mittlerweile gut erforscht und man erhält Partikel mit schmaler Größenverteilung und guten Quantenausbeuten. Die Syntheseansätze sind jedoch meist im Labormaßstab auf einige Hundert Milligramm Partikel beschränkt. Eine Hochskalierung ist nur bedingt möglich und bringt Ergebnisse mit stark unterschiedlichen Produktqualitäten. Um die Nanopartikel aber anschließend für weitere Forschungs- und Industrieanwendungen einsetzen zu können, sind Qualitätsschwankungen bei der Darstellung größerer Mengen unbedingt zu vermeiden.

Um ein System zu etablieren, mit dem Nanopartikel gut reproduzierbar und mit konstanter Produktqualität herzustellen sind, wurden unter anderem im Arbeitskreis von Professor Weller kontinuierliche Flussreaktoren entwickelt und optimiert.<sup>42,14,43,15</sup> Kontinuierliche Reaktoren erlauben einen größeren Produktdurchsatz, die Bedienung kann automatisiert und damit experimentatorunabhängig laufen. Typischerweise sind sie so aufgebaut, dass die Nukleation in einem kleinen und damit gut durchmischbaren Volumen erfolgt. Der anschließende Wachstumsbereich sollte so strukturiert sein, dass durch die Wahl der geeigneten Fließgeschwindigkeiten, ein möglichst hoher Durchsatz bei guter, turbulenter Durchmischung und ausreichender Verweilzeit gewährleistet ist. Anfang der 2000er veröffentlichten die Arbeitsgruppen von Bawendi und Alivisatos Artikel, in denen die Herstellung von CdSe-Kernen verschiedener Größe aus einer Flusssynthese beschrieben wurde.<sup>44,45</sup> Die Reaktionen erfolgten in temperierbaren Glasstrukturen, wobei der Wachstumsstrecke von Bawendi noch eine nicht beheizte Mischstruktur vorangestellt war.

Ebenfalls aus dem Arbeitskreis Bawendi stammt eine Veröffentlichung zur Darstellung von InP Nanopartikeln im organischen Medium mit Absorptionsmaxima zwischen 550 und 600 nm aus dem Jahr 2011. In diesem Hochdruck-Mikroreaktoraufbau konnten die Misch- und die Wachstumszonen getrennt beheizt werden.<sup>46</sup>

Im Zeitraum dieser Promotion beschreiben Lignos et al. (Arbeitskreis Kovalenko) ein Mikrofluidik-System, mit dem die Synthese von PbS und PbSe mittels segmentiertem Tröpfchenfluss möglich ist.<sup>47</sup> Desweiteren erschien im Jahr 2013 eine Veröffentlichung des Arbeitskreises Sargent zur Darstellung von PbS aus einem Reaktorsystem mit einem Mischbereich und daran angeschlossenen, einzeln beheizbaren Nukleations- und Wachstumszonen.<sup>48</sup>

Allein der letzte beschriebene Aufbau ermöglicht die Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln

in einem größeren als einem analytischen Maßstab. Keine der genannten Arbeiten untersuchte die Qualität, Reproduzierbarkeit und Stabilität der erhaltenen Partikel im Grammmaßstab.

### **3.6 Chemischer Reaktor**<sup>16,49,50</sup>

Ein chemischer Reaktor bezeichnet im Allgemeinen einen abgeschlossenen Reaktionsraum, in dem chemische und physikalische Prozesse ablaufen. Dies beinhaltet alle Apparaturen vom Laborkolben bis zu großtechnischen Synthesenanlagen. Es werden zwischen zwei Arten chemischer Reaktoren unterschieden:

- a. Rührkessel
- b. Strömungsrohr

Es ist möglich, einen chemischen Reaktor sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich zu betreiben. Bei der diskontinuierlichen Variante spricht man auch von einem Ansatz- bzw. Batchreaktor. Hier wird der Synthesebehälter mit den Ausgangschemikalien, Lösemitteln und eventuellen Katalysatoren befüllt und die Synthese initiiert. Nach Ablauf wird die Reaktionslösung entnommen, gegebenenfalls aufgereinigt und der Reaktor kann nach einer erfolgten Reinigung neu beladen werden.

In einem kontinuierlichen Syntheseprozess werden die Edukte immerfort zugegeben und das entstandene Produkt aus dem Reaktionsraum abgeführt.

Um die Produktausbeute und -reinheit einer chemischen Reaktion so hoch wie möglich zu erzielen, sind die optimalen Temperatur-, Druck- und Konzentrationsverhältnisse wichtig. Besonders im Hinblick auf großtechnische Reaktorapparaturen ist das Wissen über Kinetik, Mechanismen, Stöchiometrie, Mischungsverhalten, Viskosität und Wärmekoeffizienten der Edukte essentiell. Ebenfalls müssen mögliche Neben- und Folgereaktionen, sowie die Reaktivität mit dem Reaktormaterial, in Betracht gezogen und im besten Fall verhindert werden.

#### **3.6.1 Idealer Rührkessel**

##### **3.6.1.1 diskontinuierlich betriebener Rührkessel**

Im Fall eines idealen, diskontinuierlich betriebenen Rührkessels wird davon ausgegangen, dass die Reaktandenzusammensetzung an jedem Ort im Reaktor konstant ist, die

Durchmischung bis in den molekularen Bereich, ebenso wie die Konzentration perfekt und die Temperatur überall dieselbe ist.

$$\frac{\partial c}{\partial x} = 0 \text{ und } \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

Die Bedingungen in diesem Reaktortyp sind also räumlich konzentrationsstationär bzw. homogen. Die Konzentration der Reaktanden ändert sich nur mit der Zeit, also zeitlich konzentrationsinstationär. In der folgenden Grafik (Abbildung 12) ist die Skizze eines diskontinuierlichen Rührkessels, sowie Schemata zum zeitlichen (Mitte) und örtlichen (rechts) Konzentrationsverlauf des Eduktes A dargestellt.

Ein diskontinuierlicher Rührkessel zeichnet sich durch seine hohe Flexibilität aus. Die Reaktionszeit kann beliebig lang sein und die Zugabe eines weiteren Edukts ist meist recht einfach.

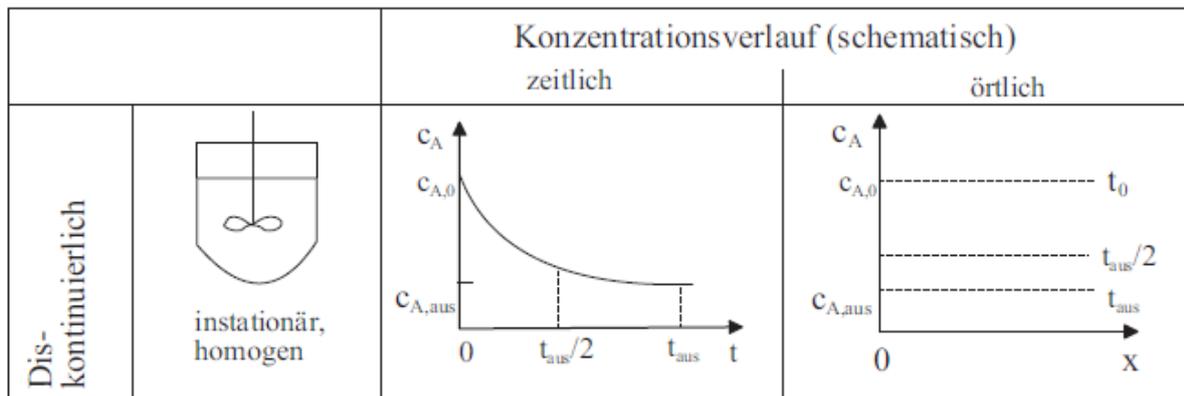


Abbildung 12: Darstellung eines diskontinuierlichen Rührkessels (links), sowie Schemata zum zeitlichen und örtlichen Konzentrationsverlaufs eines Stoffes A während einer Synthese (Mitte und rechts)<sup>49</sup>

### 3.6.1.2 kontinuierlich betriebener Rührkessel

Die Konzentration der Reaktanden ändert sich in einem idealen kontinuierlichen betriebenen Rührkessel nicht, da die Edukte mit der gleichen Zeit nachgeliefert, wie sie während der Reaktion verbraucht werden.

$$\dot{V}_E = \dot{V}_A \quad (3)$$

mit  $\dot{V}_E$  = Volumenstrom am Reaktoreingang

und  $\dot{V}_A$  = Volumenstrom am Reaktorausgang

Das gewonnene Produkt wird stetig abgeführt, so dass das Gesamtvolumen ebenfalls konstant bleibt.

Da die Zusammensetzung, die Temperatur und die Durchmischung an jedem Ort im Reaktor gleich sind, die Bedingungen sind somit örtlich und zeitlich stationär. Im Folgenden (Abbildung 13) ist die Skizze eines kontinuierlichen Rührkessels, sowie Schemata zum zeitlichen (Mitte) und örtlichen (rechts) Konzentrationsverlauf des Eduktes A dargestellt.

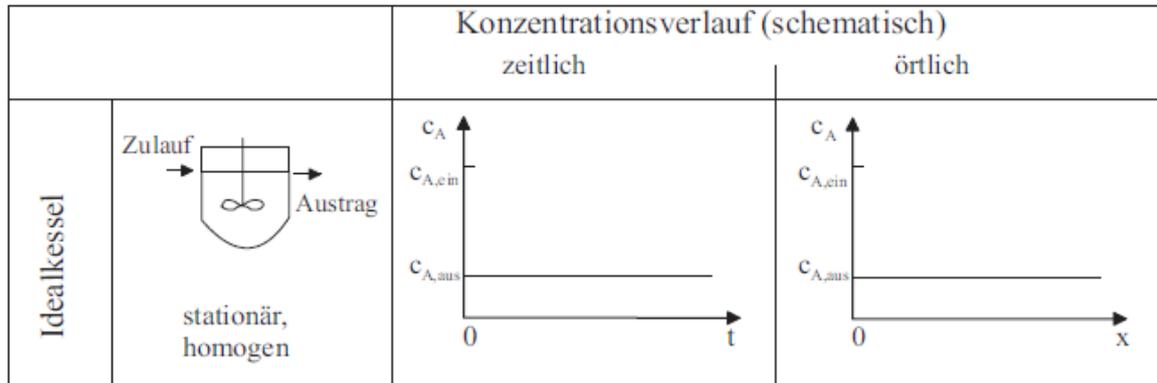


Abbildung 13: Darstellung eines kontinuierlichen Rührkessels (links), sowie Schemata zum zeitlichen und örtlichen Konzentrationsverlauf eines Stoffes A während einer Synthese (Mitte und rechts)<sup>49</sup>

### 3.6.1.3 Rührkesselkaskade

Setzt man mehrere kontinuierlich betriebene Rührkessel hintereinander und verbindet den Ausgang des einen mit dem Eingang des nächsten, spricht man von einer Kaskade (Abbildung 14). Der Konzentrationsverlauf kann hier abfallend treppenförmig dargestellt werden. Bei unendlich vielen Rührkesseln entspricht der Konzentrationsverlauf dem eines Strömungsrohrs.

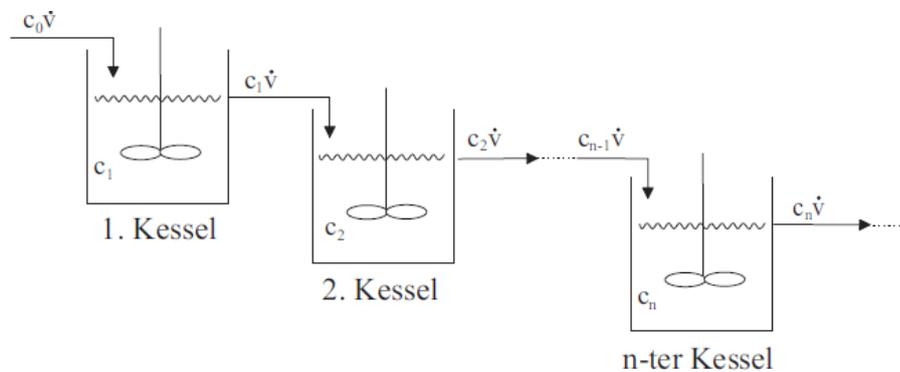


Abbildung 14: Darstellung einer Rührkesselkaskade<sup>49</sup>

### 3.6.1.4 Strömungsrohr

Das ideale Strömungsrohr bezeichnet einen länglichen Reaktor an dessen einen Ende kontinuierlich Edukte zugeführt werden, und am anderen Ende Produktlösung entnommen werden kann. Durch eine Pfropfenströmung, also der ungestörten, idealisierten Form mit der ein Fluid ein Rohr passiert, liegen im Reaktorquerschnitt jeweils dieselben Temperatur- und Konzentrationsgradienten vor (zeitlich stationär). Mit den nächstliegenden Reaktorquerschnitten wechselwirken sie nicht. Die Bedingungen werden jedoch als inhomogen bezeichnet, da sich Konzentration und Temperatur mit dem Ort ändert. Im folgenden (Abbildung 15) ist die Skizze eines idealen Strömungsrohrs, sowie Schemata zum zeitlichen (Mitte) und örtlichen (rechts) Konzentrationsverlauf des Eduktes A dargestellt. Die Konzentration der Komponente A ist hier von der Position im Strömungsrohr abhängig.

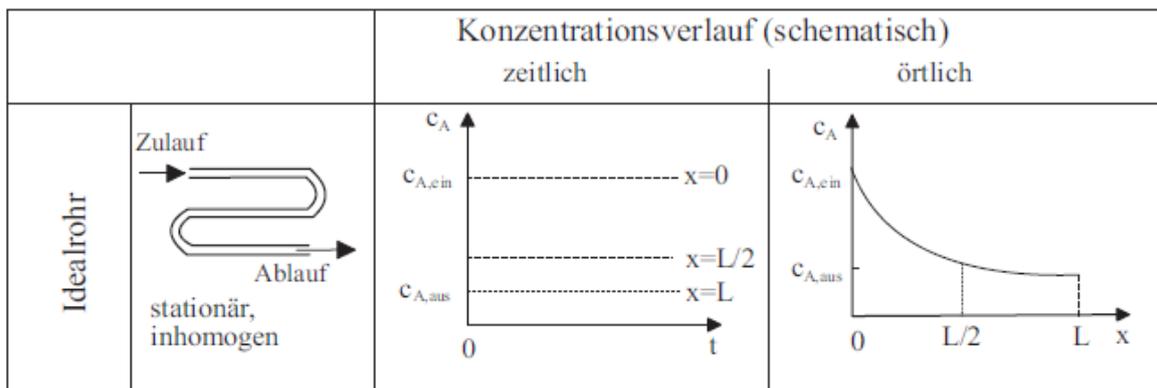


Abbildung 15: Darstellung eines idealen Strömungsrohrs (links), sowie Schemata zum zeitlichen und örtlichen Konzentrationsverlauf eines Stoffes A während einer Synthese (Mitte und rechts)<sup>49</sup>

### 3.6.2 Reale Reaktoren

Die Betrachtung idealer Reaktoren kann nur als erste Näherung verstanden werden, da die Durchmischung, besonders bei höher viskosen Reaktanden, nicht unendlich schnell geschieht. Tatsächlich gibt es in Rührkesseln Temperaturunterschiede und Konzentrationsgradienten besonders in der Region des Eduktzuflusses und im Ausgangsbereich. Dies nimmt direkt Einfluss auf den Verlauf der Reaktion und die Ausbeute. Zudem können sich in Reaktoren Bereiche befinden, in denen es aufgrund der Struktur zu einer geringeren Durchmischung kommt. Solche „Totzonen“ sind in Abbildung 16 als rot schattierte Bereiche (1) dargestellt. Sind die Zu- und Abflüsse in einem Reaktor ungünstig angebracht, führt dies zu „Kurzschlussströmung“ (2) und Eduktmaterial wird ohne ideale Durchmischung (hier mit

blauen Pfeilen gekennzeichnet) und Zeit zur Abreaktion direkt aus dem Reaktor hinausbefördert.

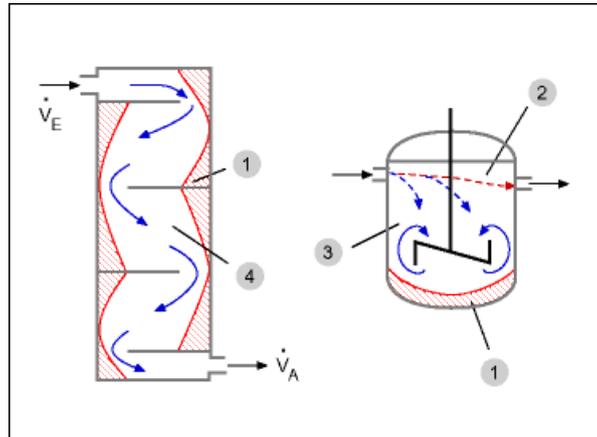


Abbildung 16: Darstellung von "Totzonen" (1) und "Kurzschlussströmung" (2) durch ungünstigen Aufbau von Reaktoren sowie die ideale Vermischung (3) und die ideale Pfropfenströmung (4)<sup>50</sup>

In Abbildung 17 sind mögliche Strömungsverhalten in Rohrreaktoren aufgezeigt. Der ideale Stromfluss verläuft pfropfenförmig (1), also für jeden einzelnen betrachteten Querschnitt des Rohres hinsichtlich Durchmischung und Fließgeschwindigkeit gleich.

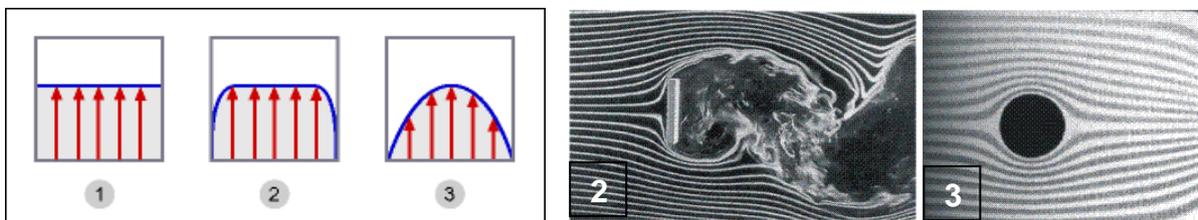


Abbildung 17: (linke Abbildung) Darstellung möglicher Strömungsarten in Rohrreaktoren: ideale Pfropfenströmung (1), turbulente Strömung (2) und laminare Strömung (3) (2 und 3 ebenfalls als Stromlinienbild)<sup>50,51</sup>

In der Realität erfahren fließende Materialien jedoch einen gewissen Strömungswiderstand, beispielsweise durch Reibung an den Oberflächen der Rohrwand, die axial zu unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten führen und Flüssigkeitsschichten in Rohrnähe verlangsamen. Es entstehen laminare oder turbulente Strömungsprofile, wobei die laminare Strömung (3) ein geordnetes, schichtförmiges Fließverhalten zeigt, in dem sich einzelne Komponenten nicht vermischen.

Bei der turbulenten Strömung (2) bilden sich Wirbel aus, es treten nur geringe radiale Gradienten auf. Hier erfolgt eine gute Durchmischung der Reaktanden.

Eine laminare Strömung kann abreißen und in eine turbulente übergehen, abhängig von der Art des Medium und der Form des Körpers den es umfließt. Der Umschlagpunkt kann über die dimensionslose Reynoldszahl  $R_e$  bestimmt werden und beschreibt das Verhältnis der Trägheits- zur Zähkraft:

$$R_e = \frac{F_B}{F_R} = \frac{u_m * L}{\nu} \quad (4)$$

mit  $F_B$ : beschleunigte Kraft,  $F_R$ : Reibungskraft,  $u_m$ : mittlere Strömungsgeschwindigkeit,  $L$ : Rohrlänge und  $\nu$ : kinematische Viskosität

Unterhalb einer Reynoldszahl von 2000 liegt laminare Strömung im System vor. Oberhalb von  $R_e$  10000 liegt turbulente Strömung vor, im Übergangsbereich zwischen 2000 und 10000 lässt sich keine eindeutige Strömungsart zuordnen.

### 3.6.3 Verweilzeit

Die mittlere bzw. hydrodynamische Verweilzeit  $\tau$  beschreibt die Aufenthaltsdauer eines Mediums in kontinuierlich laufenden Reaktoren. Sie stellt eine sehr wichtige Größe dar, um die Abweichungen realer Reaktoren vom idealen Verhalten zu beurteilen und wird als Quotient aus dem Volumen des Reaktors  $V_R$  und dem Volumenstrom  $\dot{V}$  berechnet:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} \quad (5)$$

Moleküle, die gleichzeitig in einen Reaktor eintreten, müssen dort in der Realität nicht zwangsweise gleichlang verweilen. Dies führt zu einer Verbreiterung der Verweilzeit und kann direkt Einfluss auf die Qualität des Syntheseprodukts nehmen. Die Verweilzeitverteilung  $E(t)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein zum Zeitpunkt  $t=0$  eingetretenes Flüssigkeitsvolumen  $n_0$  zur Zeit  $t$  wieder aus dem Reaktor austritt.

$$E(t) = \frac{\dot{n}(t)}{n_0} = \frac{\dot{V} * c(t)}{n_0} \quad (6)$$

mit  $n_0$  : eintretende Menge des Spurstoffs  $\dot{n}(t)$ : austretende Menge des Spurstoffs und  $c(t)$ : Konzentration des Spurstoffs zur Zeit  $t$

Nach unendlich langer Zeit haben alle Stoffe den Reaktor wieder verlassen, deshalb gilt:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (7)$$

Um die Wahrscheinlichkeit anzugeben, mit der das Flüssigkeitsvolumen den Reaktor in der Zeitspanne von 0 bis  $t$  wieder verlässt, lässt sich alternativ auch die Summenfunktion der Verweilzeitverteilung  $F(t)$  definieren. Die daraus erhaltene dimensionslose Antwortkurve nimmt Werte zwischen 0 und 1 an:

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} = \int_0^t E(t) dt \quad (8)$$

mit  $c_0$  : Anfangskonzentration des Spurstoffs

Zum Vergleich verschiedener Reaktortypen wird häufig die dimensionslose reduzierte Verweilzeit  $\theta$  als Quotient aus der Zeit  $t$  und der hydrodynamischen Verweilzeit  $\tau$  verwendet:

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (9)$$

### 3.6.3.1 experimentelle Messung der Verweilzeit

Die Verweilzeitverteilung lässt sich auch experimentell für einen Reaktor bestimmen. Dafür verwendet man einen Spurstoff als Markierungssubstanz. Diese Substanz sollte eine ähnliche Viskosität und Dichte haben, wie die Stoffe, die später im Reaktor reagieren sollen. Zudem darf er nicht mit der Oberfläche des Reaktormaterials reagieren oder von ihr absorbiert werden. Für diese Messungen eignen sich beispielweise Stoffe, die in geringsten Konzentrationen über Absorptionsmessungen zu detektieren sind.

Die Zugabe des Spurstoffs erfolgt im Allgemeinen nach der Impuls- oder Sprungfunktion mit anschließendem Auslesen der Antwortfunktion:

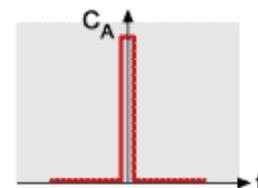


Abbildung 18: Impulsfunktion<sup>50</sup>

Bei der Bestimmung mittels Impulsfunktion, auch „Dirac Stoß“ genannt, wird in kürzest möglicher Zeit ein hochkonzentrierter Spurstoff am Eingang des Reaktors injiziert. Das erhaltene Signal (Abbildung 18) stellt im Idealfall eine sehr schmale Glocke, bzw. eine Diracsche Deltafunktion dar. Es ist darauf zu achten, dass die Zugabezeit der Markierungssubstanz maximal 1% der Verweilzeit  $\tau$  ausmacht.

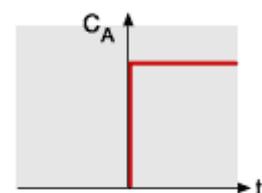


Abbildung 19: Sprungfunktion<sup>50</sup>

Alternativ lässt sich die Verweilzeitverteilung über die

Sprungfunktion (Abbildung 19) bestimmen. Dabei gibt man den Spurenstoff zur Zeit  $t=0$  kontinuierlich zu, ohne die Konzentration danach noch zu ändern. Die Antwortfunktion am Ausgang zeigt eine dimensionslose F-Kurve mit Werten zwischen 0 und 1.

### 3.6.3.2 Verweilzeiten idealer Reaktoren

Im Strömungsrohr ist das Ausgangssignal gegenüber dem Eingangssignal nur um eine Verweilzeit  $\tau$  versetzt. Das Strömungsrohr dient lediglich als Verzögerungsstrecke. Wie in Abbildung 20 gezeigt verändert sich die Form im Vergleich zum Eingangsimpuls nicht, wodurch in dieser Reaktorform die schmalste Verweilzeitverteilung auftritt.

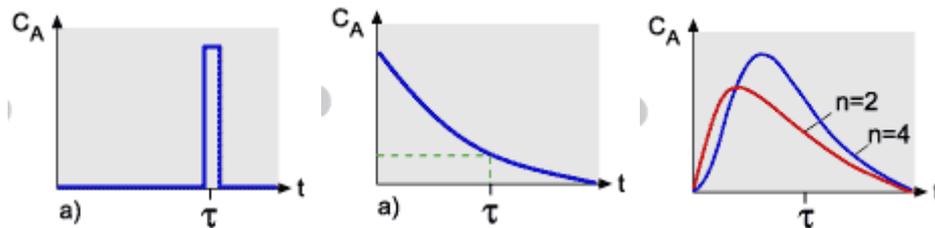


Abbildung 20: Antwort eines Impulssignals im Strömungsrohr (links), im kontinuierlich betriebenen Rührkessel (Mitte) und in einer Rührkesselkaskade (rechts)<sup>50</sup>

In einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel nimmt die Konzentration eines Eingangsimpulses mit der Zeit ab, dargestellt im mittleren Bild von Abbildung 20. Nach einer einzigen Verweilzeit  $\tau$  beträgt die Konzentration der Markierungssubstanz noch 37%, nach  $5\tau$  noch 1% der Ausgangskonzentration. Diese Reaktorform hat also die breiteste mögliche Verweilzeitverteilung.<sup>16</sup>

In einer Rührkesselkaskade verhält sich die Verweilzeitverteilung je nach Anzahl  $n$  der zusammengeschlossenen idealen Rührkessel wie eines der gerade beschriebenen Systeme. Im rechten Abschnitt von Abbildung 20 ist die Verweilzeitverteilung für eine Kaskade aus zwei und vier Rührkesseln gezeigt. Je mehr das gesamte Reaktorvolumen in einzelne, kleine, gut mischbare Teilvolumen aufgeteilt ist, desto schmaler und symmetrischer wird die Verweilzeitverteilung.

### 3.6.3.3 Verweilzeiten realer Reaktoren

Die Verweilzeiten realer Reaktoren werden durch die in Abbildung 16 gezeigten, baulich auftretenden Totzonen und Kurzschlussströmungen beeinflusst. Die Charakterisierung der Verweilzeitverteilung kann dabei helfen solche Areale ausfindig zu machen und durch strukturelle Umbauten dem Idealverhalten so nahe wie möglich zu kommen.

Um die Verweilzeit in einem realen Strömungsrohr zu bestimmen, eignet sich das Dispersionsmodell. Die sonst ideale Pfropfenströmung wird um einen axialen Diffusionsterm erweitert. Man erhält die dimensionslose Bodensteinzahl  $Bo$ , die die Rückvermischung in einem Strömungsrohr beschreibt.

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad (10)$$

mit  $u$ : Strömungsgeschwindigkeit,  $L$ : Reaktorlänge und  $D_{ax}$  axialer Dispersionskoeffizient

Eine Bodensteinzahl von Null, entspräche einem System totaler Rückvermischung, der Idealfall eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels. Eine unendlich große Bodensteinzahl, beschreibt ein System reiner, rückvermischungsfreier Durchströmung, somit ein ideales Strömungsrohr. Die Verweilzeitverteilung für unterschiedliche Bodensteinzahlen ist in Abbildung 21 dargestellt und zeigt die Annäherung an den Verlauf der Verweilzeitverteilung eines idealen Strömungsrohrs bei großer  $Bo$ .

Die Verweilzeitverteilung errechnet sich aus:

$$E(\theta) = \frac{1}{2\theta} * \sqrt{\frac{Bo}{\pi\theta}} * e^{-\frac{(1-\theta)^2 * Bo}{4\theta}} \quad (11)$$

Mit der mittleren Verweilzeit  $\theta = 1 + \frac{2}{Bo}$  und der Varianz  $\sigma^2 = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2}$ .

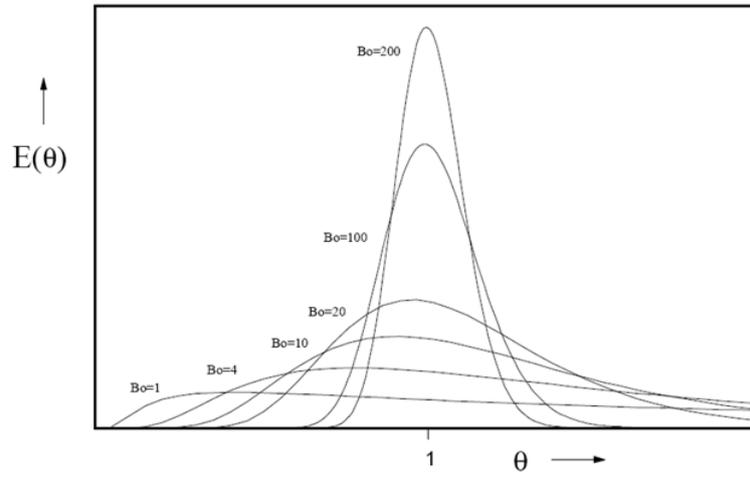


Abbildung 21: Verweilzeitverteilung nach dem Dispersionsmodell für unterschiedliche Bodensteinzahlen

Ein Strömungsrohr, mit einer Bodensteinzahl  $>100$  kann praktisch als ideal angesehen werden.

## 4 Ergebnisse und Auswertung

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert.

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Reaktor als Prototyp zur kontinuierlichen Nanopartikelproduktion aufgebaut und optimiert. Die dabei erreichten Entwicklungsstufen (Reaktor 1 und Reaktor 2) werden aufgezeigt und anhand der erhaltenen Partikel und ihrer Eigenschaften bewertet.

Ausgehend von einem Aufbau zur Herstellung kleiner Proben Bleisulfid-Nanopartikel hatten die jeweiligen Umbauten sowie chemischen Optimierungen der verwendeten Vorstufenlösungen das Ziel, die Produktionsmengen ohne Qualitätseinbußen deutlich zu steigern.

Im Rahmen dieser Dissertation sollen Nanopartikel mit einem Emissionsmaximum von 1000-1600 nm dargestellt und optimiert werden. Für den nachfolgenden Ergebnisteil wurden Qualitätsanforderungen für Bleisulfidnanopartikel bei verschiedenen Partikelgrößen festgelegt. Diese beruhen auf Vergleichswerten, die in aktuellen Veröffentlichungen für die Bleisulfidnanopartikelsynthese im Batch zu finden sind. In der Literatur sind dazu u.a. FWHM-Werte als Qualitätsmerkmal zu finden. Dieser Wert dient als Angabe für die Größenverteilung von PbS-Ensembles aber auch für Einzelpartikelmessungen (vgl. 3.2).<sup>52,23,25,24</sup> Um die Größenverteilung effektiv untereinander vergleichen zu können, kann die Halbwertsbreite auch in einer Energieeinheit angegeben werden. Tabelle 1 zeigt die Qualitätsanforderungen für PbS verschiedener Partikelgrößen. Bei Proben mit kleineren Partikeldurchmessern können nicht dieselben Halbwertsbreiten, gemessen in eV, wie bei größeren Partikeln erreicht werden. Ein Grund dafür ist, dass bei kleineren Partikeldurchmessern Unregelmäßigkeiten durch das größere Oberflächen- zu- Volumenverhältnis einen verhältnismäßig größeren Einfluss haben als bei größeren Durchmessern. Der Quantisierungseffekt ist bei kleineren Partikeln größer, somit sorgt eine zusätzliche Monolage PbS im Vergleich zu einem größeren Shift.

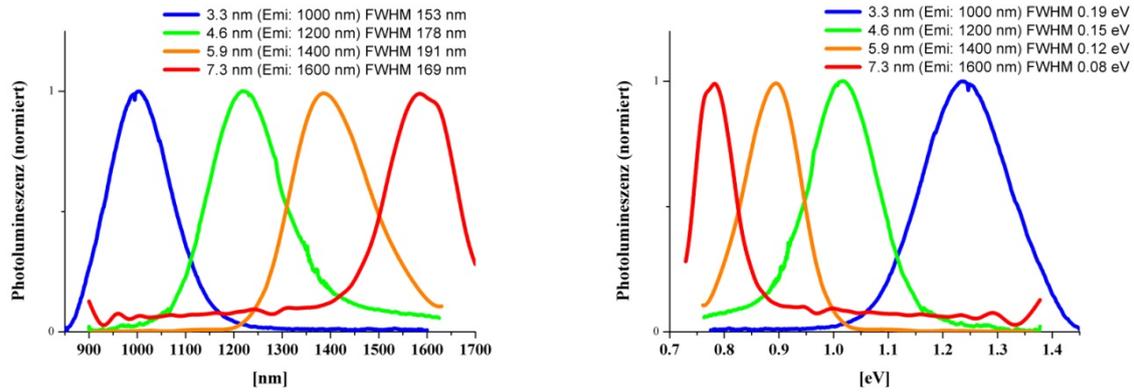


Abbildung 22: Darstellung der Emissionsspektren von vier PbS Synthesen unterschiedlicher Größe, aufgetragen gegen die Wellenlänge (links) sowie gegen Elektronenvolt (rechts)

In Abbildung 22 sind auf der linken Seite vier Emissionsspektren von PbS mit Maxima zwischen 1000 und 1600 nm dargestellt. Die Auftragung erfolgt gegen die Wellenlänge, die jeweiligen FWHM-Werte liegen zwischen 153 nm für die Probe mit einem Partikeldurchmesser von 3.3 nm (blaues Spektrum,  $E_{m_{max}}$  1000nm) und maximal 191 nm für die Probe mit einem Partikeldurchmesser von 5.9 nm (orangenes Spektrum,  $E_{m_{max}}$  1400nm). Die Messkurve der Probe mit einem Emissionsmaximum bei 1600 nm fällt ab 1650 nm steil ab. Die ausgegebene Halbwertsbreite wird in Realität größer sein. Der Grund für den starken Abfall der Messkurve liegt in der Abnahme der Sensitivität des Germaniumdetektors. Durch eine entsprechende Korrektur des Detektorsignals ist ein Messbereich von 950 bis 1650 nm ermöglicht (siehe Kapitel 7.2.1).

Trägt man die gleichen Spektren gegen Elektronenvolt auf, dargestellt in der rechten Abbildung, ergibt sich eine größere Halbwertsbreite für ein Ensemble kleinerer Partikel, als für eines mit großen Partikeldurchmessern. Das Emissionsspektrum der kleinsten Probe (blau) hat einen FWHM-Wert von 0.19 eV, dieser wird mit steigender Partikelgröße deutlich schmaler. Bei größer werdenden Partikeln entspricht die identische energetische Variation also einer breiteren Wellenlängenverteilung.

**Tabelle 1: Tabelle zu Qualitätsanforderungen für PbS verschiedener Partikelgröße**

| Emissionsmaximum<br>[nm] | FWHM<br>[nm] | FWHM<br>in [eV] |
|--------------------------|--------------|-----------------|
| <b>1000 (+/- 25)</b>     | 180          | 0.23            |
| <b>1200 (+/- 25)</b>     | 200          | 0.17            |
| <b>1400 (+/- 25)</b>     | 220          | 0.14            |
| <b>1600 (+/- 25)</b>     | 240          | 0.12            |

In Tabelle 1 sind die definierten, maximalen FWHM-Werte bezogen auf die Partikelgröße dargestellt. Die festgelegten Qualitätsstandards erlauben eine Verbreiterung der Halbwertsbreite bezogen auf die Wellenlänge von 180 nm für die kleinsten Probengrößen, auf 240 nm für eine Probe mit einem Emissionsmaximum bei 1600 nm.

#### 4.1 Aufbau Reaktor I

Die Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln aus dem kontinuierlichen Fluss stellt diverse Anforderungen an Struktur und Materialeigenschaften eines Reaktors.

Die verwendeten Bauteile müssen den Temperaturen während der Partikelherstellung standhalten, dürfen nicht mit den Chemikalien oder Zwischenprodukten der verwendeten Lösungen in Wechselwirkung treten und zur idealen Nachbildung des hot-injection-Prinzips muss eine augenblickliche Vermischung der Vorstufenlösungen, sowie eine einheitliche Wachstumszeit der Partikel gewährleistet werden.

Im Rahmen vorangehender Promotionen im Arbeitskreis Weller konnten bereits die reproduzierbare Herstellung von II-VI-Halbleiter-Kernen und Kern/Schale-Partikeln sowie die Machbarkeit der Synthese von PbTe im Reaktor gezeigt werden.<sup>14,15,43</sup> Allerdings stellte sich schon während der ersten Untersuchungen zur Synthese von Bleichalkogeniden heraus, dass die dort verwendeten Mikromischstrukturen nicht dafür geeignet waren. Besonders während der Nukleationsphase hafteten die Reaktanden stark an den Oberflächen der Mischstruktur und führten nach kurzer Zeit zu Verstopfungen. Dies verhindert die Produktion größerer Mengen unter gleichbleibenden Synthesebedingungen und bedeutet regelmäßig einen hohen Reinigungsaufwand.

Der erste in dieser Arbeit gewählte Aufbau ist in Abbildung 23 und Abbildung 24 als Schemazeichnung und als Foto gezeigt: computergesteuerte Spritzenpumpen (1) dienen der

Beförderung der Stamm- und Spüllösungen (2). Dies ist im Modul 1 zusammengefasst. Die Lösungen werden in das zweite Modul des Reaktors befördert, in dem sie einen Vorheizbereich (4) passieren, anschließend zur Nukleation zusammengeführt werden (5) und dann eine Wachstumszone passieren (6). Optional kann eine Zugabe einer weiteren Lösung vor dem Reaktionsbereich (3) erfolgen, um z.B. einfach Verdünnungsreihen durchzuführen. Am Ende kann durch Zugabe einer weiteren Lösung (7) das Wachstum unterbrochen oder zum Ausfallen des Produkts führen, bevor die Nanopartikel am Ausgang aufgefangen werden (8).

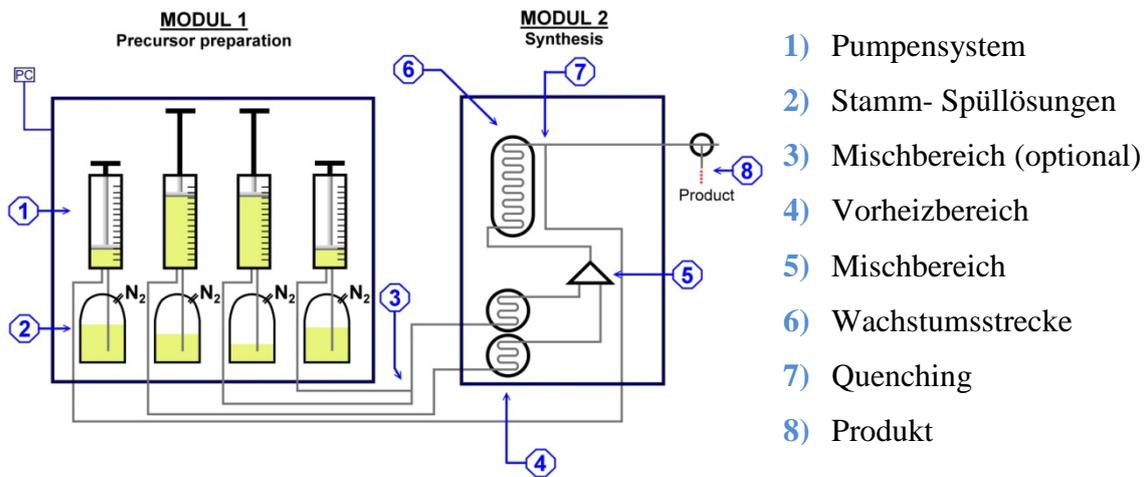


Abbildung 23: Schematische Darstellung des ursprünglichen Reaktoraufbaus

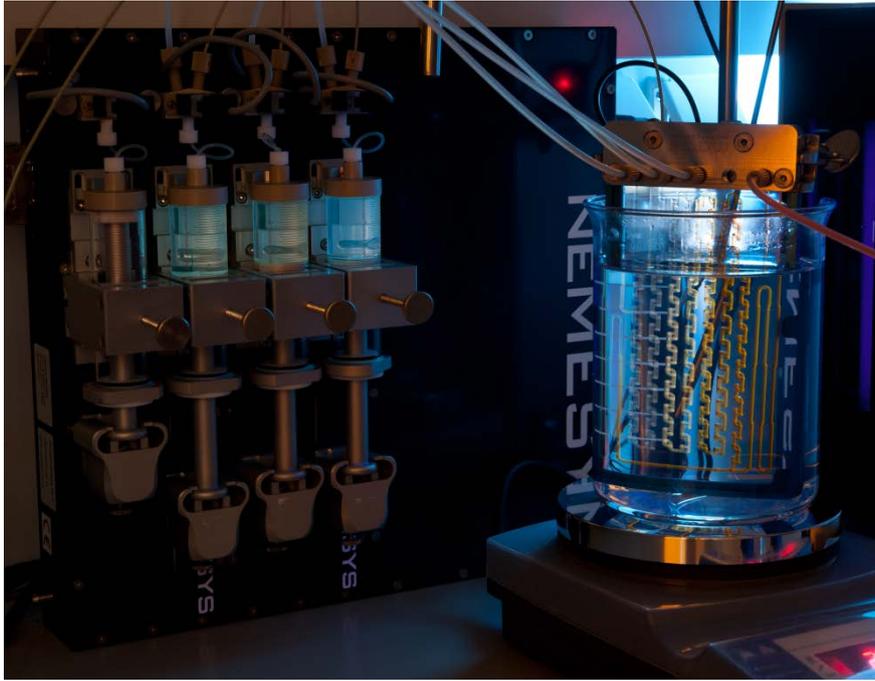


Abbildung 24: Foto des ersten Reaktoraufbaus, links: Spritzenpumpen, rechts: in Metallrahmen eingespannter Glaschip

Für diesen ersten Aufbau werden zur Förderung der Reaktanden Niederdruck-Glasspritzen mit einem Volumen von 25 ml verwendet. Die Spritzen werden im ersten Schritt mit den Stammlösungen befüllt, um diese dann in die Mischstruktur zu fördern. Die möglich einstellbaren Flussraten liegen zwischen 0.001 ml/min und 118 ml/min pro Spritze.<sup>53</sup> Sind die Spritzen leer, stoppt der Syntheseprozess und die Spritzen müssen erneut befüllt werden. Aus diesem Grund kann dieser Reaktor nur halbkontinuierlich betrieben werden. Eine fortwährende Förderung der Reaktanden ist nicht möglich.

Als Mischstruktur wurde ein kommerziell erhältlicher Glaschip (Abbildung 25) gewählt, der in einem Silikonbad gleichmäßig erhitzt wurde. Die eingeztten Kanäle haben einen Innendurchmesser von 1.3 mm. Dies entspricht einer relativ breiten Geometrie, ist allerdings notwendig, um ein Verstopfen möglichst zu vermeiden. Das System erlaubt es, zwei Lösungen durch Eingang A und B zur Reaktion zu bringen.

Es hat sich gezeigt, dass Bestandteile der Lösung insbesondere im Nukleationsabschnitt stark an der Oberfläche klebten, weshalb eine solche Mischstruktur von Vorteil ist. Die Verwendung von Interdigitalmischern und kleineren „split and recombine“-Mischern, wie sie von Niehaus und Ness eingesetzt wurden, führten bei PbS-Synthesen nach kürzester Zeit zu Blockaden.<sup>14,15</sup> Erst nach der initialen Mischung der Reaktanden am T-Stück erfolgt dann das Wachstum der Nanopartikel nach dem sogenannten „split and recombine“-Prinzip (grüne

Laufstrecke in Abbildung 25) und ein Volumen von 2.4 ml besitzt.

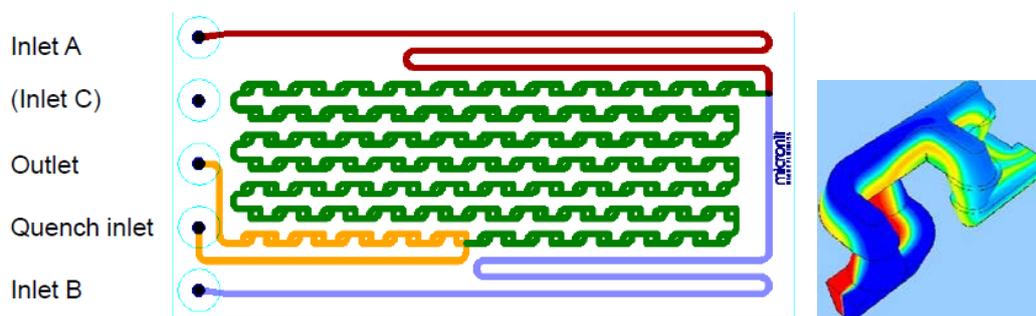


Abbildung 25: Schemazeichnung des Glaschips (links), „split and recombine“-Prinzip (rechts) <sup>54,55</sup>

Zum besseren Verständnis ist in der rechten Abbildung ein solcher „split and recombine“-Abschnitt dargestellt. Aus der laminaren Strömung beider Lösungen entwickelt sich durch Aufspaltung und erneute Zusammenführung des Strömungskanals eine turbulente Strömung, die die Vermischung der Reaktanden verbessert, angedeutet durch die Farbänderung in orange/gelb/grün (grün bedeutet hierbei die optimale Vermischung der beiden eingehenden Fluidströme). In dem verwendeten Glaschip sind für eine möglichst effektive Durchmischung siebzig „split and recombine“-Bereiche hintereinander gesetzt.

Die Reaktion kann gegen Ende der Laufstrecke durch die Zugabe einer Quenchlösung (gelber Eingang, „Quench inlet“) gestoppt werden und man erhält das gewünschte Produkt aus dem gelb gekennzeichneten Ausgang („Outlet“).

Die Verwendung von Glas als Material hat hierbei entscheidende Vorteile: Es tritt chemisch nicht mit den Reaktanden/Chemikalien in Reaktion, das Material verfügt über eine gute Wärmeübertragung und es erlaubt die Beobachtung der Reaktion, um auf drohende Blockaden schnell reagieren zu können.

Außerdem kann der Reinigungsprozess überwacht werden.

Um die Ein- und Ausgänge des Glaschips möglichst gut gedichtet mit den ETFE-Schläuchen zu verbinden, wird der Chip wie in der nebenstehenden Abbildung 26 gezeigt, in einen Metallrahmen eingespannt und über Gewindeschrauben befestigt. Hier besteht



Abbildung 26: vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 24

allerdings die Gefahr des Bruches. Es wurden daher spezielle Drehmomentgewindeschrauben aus PEEK verwendet. Die Dichtungen selber bestanden ebenfalls aus ETFE. Dieses Material verformt sich bei Temperaturen über 80°C leicht, so dass die Dichtung passend mit der Glasoberfläche abschließt und Volumenveränderungen durch Temperaturwechsel gut kompensiert werden können. Auf Grund der zu verwendenden Polymer-Dichtkomponenten ist die obere Gebrauchstemperatur des Systems somit auf 180°C beschränkt. Um Leckagen zu vermeiden, wurde deshalb eine maximale Synthesetemperatur für die durchgeführten Versuche von 160°C gewählt.<sup>56</sup>

Unter 9.1.5 im Anhang sind zusätzlich Fotos des Mischchips und den im Verlauf der Arbeit passend hergestellten Heizmanschette abgebildet. Heizmanschetten haben gegenüber Heizbädern den Vorteil einer effizienteren Wärmeübertragung.

### **4.2 Darstellung von PbS-Nanopartikeln mit Reaktor I**

Zur Untersuchung des Nukleations- sowie Wachstumsverhaltens der Bleisulfid-Nanopartikel-Synthese wurde zunächst eine spektroskopisch begleitete Untersuchung der Reaktion im Glaskolben den entsprechenden Versuchen im Reaktor vorangestellt (siehe Kapitel 5.1.3). Abbildung 27 zeigt die Absorptionsspektren einer PbS-Kolbensynthese durch Hot-injection bei 80°C von der Injektion bis zum Wachstumsende. Die Entwicklung konnte mittels Online-Absorptionsspektroskopie direkt verfolgt werden. Die erste Messung erfolgte etwa eine Sekunde nach der Schwefelinjektion in eine Bleioleatlösung, wobei sich bereits hier bei ca. 620 nm ein erster Übergang ausbildet. Die Lösung hat sich zu diesem Zeitpunkt dunkelbraun verfärbt. Der Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten betrug 1.6 sec. Das Absorptionsmaximum verschiebt sich durch das Wachstum der Partikel innerhalb von 45 Sekunden bis auf 850 nm. Dies entspricht einem Partikeldurchmesser von ca. 3 nm. Nach dieser Zeit stehen keine weiteren Edukte mehr zur Verfügung und die Synthese ist beendet.

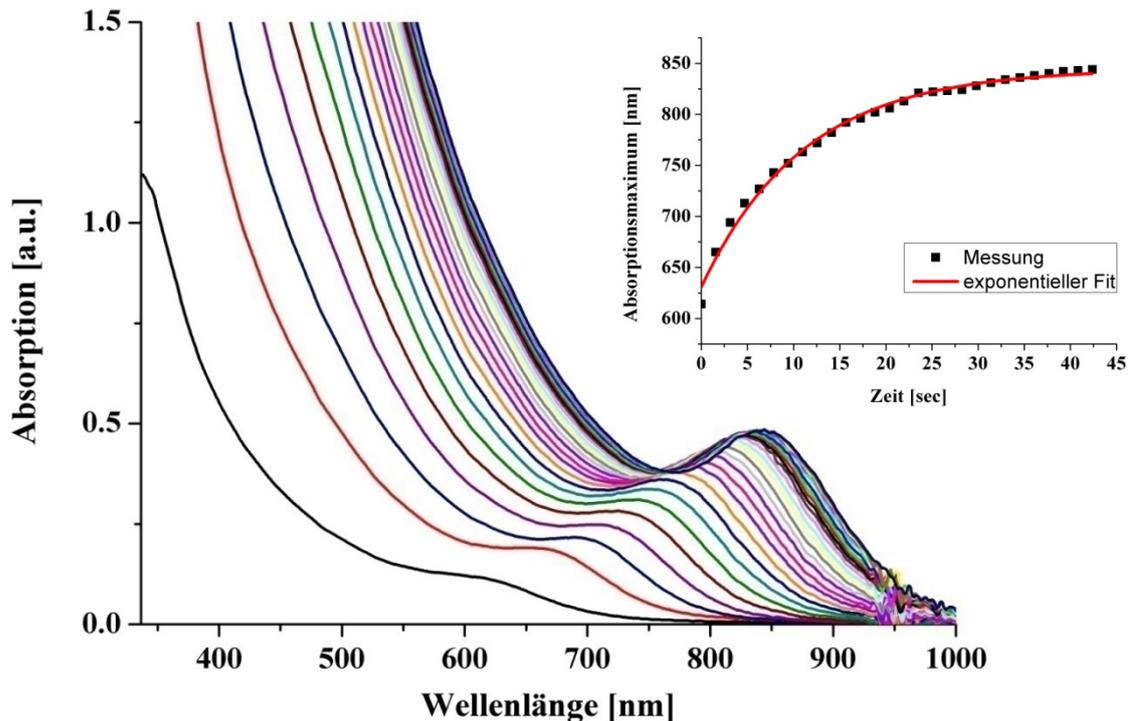


Abbildung 27: Absorptionsmessungen durch Onlinespektroskopie von PbS sowie Anpassung des erhaltenen Absorptionsmaximums mittels exponentiellem Fit

#### 4.2.1 Anpassung der Stammlösungen für eine Verwendung im Reaktor

Die Synthese von Nanopartikeln im Reaktor setzt voraus, dass alle Vorstufen als Lösung stabil und förderbar sind. Dafür müssen die Vorstufenlösungen aus der klassischen Kolbensynthese entsprechend angepasst werden. Für die Bleistammlösung während einer Kolbensynthese wird Diphenylether als Lösungsmittel eingesetzt, welches einen Schmelzpunkt von  $27^{\circ}\text{C}$  besitzt.<sup>35</sup> In der Reaktorsynthese von PbTe wurde versucht Diphenylether gegen Squalen oder Octadecen auszutauschen, um ein Erstarren bei Raumtemperatur zu verhindern.<sup>14</sup> Die Lösungen blieben zwar bei Raumtemperatur flüssig, waren allerdings nicht stabil und nach einigen Tagen fiel ein weißer Feststoff aus. Durch Ersatz von nur 5% der verwendeten Menge an Diphenylether durch Oleylamin kann diese Stammlösung im flüssigen Zustand gehalten werden. In entsprechenden Anwendungsuntersuchungen zeigte sich allerdings eine schlechte Performance der Bleisulfid-Nanopartikel, die unter Verwendung dieser Lösungen dargestellt wurden.<sup>57,58</sup>

Ein partieller Austausch des DPE gegen TOP (Verhältnis 1:1) konnte die Lösung am Ende stabil halten und ermöglichte eine Förderung auch bei niedrigen Temperatur. Die

anschließende Verarbeitung der Partikel wurde nicht negativ beeinflusst. Dadurch gelang es, die Konzentration des Bleis im Vergleich zur Kolbensynthese auf 1.67 mM zu verdoppeln. Somit lassen sich Lösungsmittel während der Synthese und der Aufarbeitung einsparen.

Neben der Wahl geeigneter Lösemitteln, spielt die Wahl der Blei- und der Schwefelquelle eine große Rolle. Für die Synthese von PbS im Reaktor hat sich gezeigt, dass möglichst reaktive Reaktanden, die sich mit hohen Flussraten fördern lassen, gute Ergebnisse bringen. Hohe Flussraten wirken sich ebenso positiv auf die Verhinderung von Ablagerungen und Blockade aus und sind daher zu bevorzugen. Zudem kann mit einem hohen Durchsatz zeit- und damit kostengünstiger produziert werden.

Auf Basis früherer Arbeiten haben sich Bleiacetat-Trihydrat und Bis-(trimethylsilyl)-sulfid (TMSS) als gute Quellen zur PbS-Synthese erwiesen. Die Chemikalien sind sehr reaktiv und reagieren bereits bei Raumtemperatur miteinander.

Ebenso wurde der Einsatz von Bleichlorid getestet, da es häufig für PbS-Synthesen im Kolben verwendet wird. Diese Vorstufe hat sich aber in den durchgeführten Reaktorsynthesen als zu wenig reaktiv gezeigt. In Abbildung 28 sind die ersten fünf, im Abstand von 5 s, aufgefangenen Proben einer Synthese bei gängigen Synthesebedingungen (120°C und 20ml/min) dargestellt. Die Farbe der Proben ändert sich von gelb zu braun, was einer Absorption zwischen 580 und etwa 700 nm entspricht. Im Vergleich mit den Absorptionsspektren aus Abbildung 27 entspricht dies den ersten Sekunden einer Synthese mit Bleiacetat-Trihydrat. Die Partikel besitzen eine Größe zwischen 1 und 2 nm Durchmesser und lösen sich nach einiger Zeit wieder auf.<sup>59</sup> Eine Darstellung sehr viel größerer Partikel durch den gewählten Reaktoraufbau schien mit einer langsam reagierenden Bleiquelle wie PbCl<sub>2</sub> wenig erfolgversprechend, weshalb keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden.



**Abbildung 28: Synthese mit  $\text{PbCl}_2$  als Quelle für PbS-Synthesen aus dem Reaktor**

Ähnlich verhielt es sich mit der Auswahl der geeigneten Schwefelquelle. Nachdem sich Bleiacetat-Trihydrat als die geeignetste Bleiquelle herausgestellt hat, wurde nach einer ebenfalls hochreaktiven Schwefelquelle gesucht. Bis-(trimethylsilyl)-sulfid eignet sich dafür hervorragend.<sup>30,60</sup> Versuche mit weniger reaktivem sowie weniger toxischem Thioacetamid führten unter gängigen Synthesebedingungen nicht zu einer erfolgreichen Partikelproduktion: die Lösung blieb dabei vollständig klar. Es fand also keine Partikelbildung statt.

Für die Schwefelstammlösung wurde analog der Kolbensynthese TMSS in TOP gelöst.

Das optimale Verhältnis von Blei zu Schwefel wurde in einer Versuchsreihe ermittelt. Bei einem 1:1-Verhältnis bzw. einem Überschuss an Schwefel ist es nicht möglich qualitativ hochwertige Partikel herzustellen. Die Lösungen bilden bei Aufeinandertreffen sofort schwarze, makroskopische Agglomerate in einer klaren, stark nach TMSS riechenden Flüssigkeit.

Ein Verhältnis von Pb zu S von 1.5:1 ergibt eine Partikellösung, dessen Emissionssignal einen FWHM von 174 nm besitzt. Die Partikel agglomerieren jedoch nach einem Tag und auch diese Lösung riecht noch stark nach TMSS. Ist die eingesetzte Menge an Blei doppelt so hoch, wie die des Schwefels, so erhält man eine stabile, geruchslose Partikellösung mit einem FWHM des Emissionssignals von 135 nm. Die Reihe wurde bis zu einem Verhältnis von 4:1 (Pb:S) durchgeführt. Eine Qualitätsverbesserung durch weitere Erhöhung des Bleianteils konnte in diesem Versuch nicht festgestellt werden. Weidman et al. haben gezeigt, dass für

Kolbensynthesen und insbesondere für große Partikeldurchmesser ein Verhältnis von bis zu 24:1 Blei zu Schwefel eine schmale Größenverteilung ermöglicht.<sup>52</sup>

Aufgrund dieser Ergebnisse wird im weiteren Verlauf der Arbeit ausschließlich mit einem Blei- zu Schwefelverhältnis von 2:1 gearbeitet.

Um beide Stammlösungen mit derselben Geschwindigkeit pumpen zu können und ein Verhältnis von zwei Teilen Blei zu einem Teil Schwefel zu erhalten, wurde die TMSS-Lösung entsprechend verdünnt.

#### 4.2.2 Produktion von PbS-Nanopartikeln im Reaktor I

Die Ergebnisse aus der Verweilzeitverteilungsmessung zeigten, dass 90% eines Spurstoffes nach  $\tau = 1.07$  den Reaktor verlassen haben. (vgl. 9.5.1) Um eine einheitliche Probe einer Synthese zu erhalten, reicht es in der Regel nicht aus, das Produkt nach einer Verweilzeit aufzufangen. Vor der eigentlichen Probenentnahme muss ein Vorlauf die Mischstruktur durchlaufen und verworfen werden. Durch Lösemittelreste oder während des Aufziehens der Spritzen im Chip verbliebene Reaktanden wird die Qualität der entnommenen Probe ungleichmäßig. Dies ist besonders bei halbkontinuierlich betriebenen Reaktoren wie Reaktor I der Fall (siehe Kapitel 4.1).

Um zu bestimmen, nach welcher Einlaufzeit bzw. nach welchen Verweilzeiten eine qualitativ hochwertige Probe, bezogen auf die Qualitätsanforderungen an PbS-Nanopartikel (vgl. Kapitel 4) entnommen werden kann, wurde in einer Standardsynthese alle 4.8 ml (also 2.4 ml pro Spritze) eine Probe entnommen. Diese wurden unaufgearbeitet im Fluoreszenzspektrometer

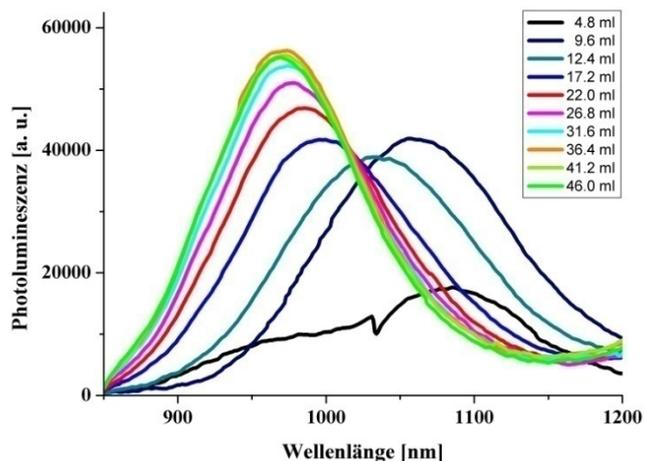


Abbildung 29: Emissionsspektren von PbS aus Reaktor I bei 120°C und einer Gesamtflussgeschwindigkeit von 20 ml/min, Probenentnahme alle 4.8 ml

(Ergebnisse siehe Abbildung 29)

vermessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die erste Probe nach durchlaufenen 4.8 ml ( $0.8 \tau$ ) Lösung zeigt eine sehr schwach ausgeprägte

Emission. Die Kurve ist sehr breit und flach, ihr Maximum liegt bei etwa 1090 nm. Die geringe Intensität des Signals ist auf Reste der Spüllösung im Reaktor zurückzuführen.

Bereits in der nächsten genommenen Probe, die nach Förderung von 9.6 mL Reaktionslösung genommen wurde, ist ein deutlich ausgeprägtes Emissionssignal zu sehen. Das Maximum liegt bei 1055 nm und der FWHM-Wert ist mit 157 nm etwas hoch für eine Probe dieser Partikelgröße. Die breite Größenverteilung entsteht durch die Reste an Partikeln, die während des Aufziehprozesses in der Mischkammer verbleiben, dort wachsen und erst im nächsten Lauf ausgespült werden. Das Emissionsmaximum verschiebt sich in den darauffolgend entnommenen Proben weiter zu kürzeren Wellenlängen und bleibt ab der Probe, bei der 13.4 ml (pinke Kurve in Abbildung 29) aus jeder Spritze gefördert wurden, konstant bei 973 – 977 nm. Die Intensität der Signale verändert sich ebenfalls nicht weiter, da alle Lösungsmittel herausgefördert wurden. Der Verlauf der 22.0 ml Probe mit einem Maximum bei 985 nm und einer Halbwertsbreite von 136 nm unterscheidet sich nur geringfügig von den darauffolgenden Probenmessungen. Die Messung des jeweiligen Ensembles der Proben 5 bis 10 hat einen FWHM-Wert von unter 140 nm.

Berechnet auf die Verweilzeit bedeutet dieses Ergebnis, dass ein Vorlauf von  $7 \tau$  vor der Probenentnahme abgewartet werden sollte, was als hoher Wert einzustufen ist.<sup>14</sup>

**Tabelle 2: Ergebnisse der Emissionsmessungen von PbS aus Reaktor I**

| Probennummer | Probenentnahme nach: | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] |
|--------------|----------------------|---------------------------|--------------|
| 1            | 4.8 ml               | ca. 1090                  | 190          |
| 2            | 9.6 ml               | 1055                      | 157          |
| 3            | 12.4 ml              | 1033                      | 158          |
| 4            | 17.2 ml              | 996                       | 146          |
| 5            | 22.0 ml              | 985                       | 136          |
| 6            | 26.8 ml              | 977                       | 131          |
| 7            | 31.6 ml              | 974                       | 128          |
| 8            | 36.4 ml              | 974                       | 127          |
| 9            | 41.2 ml              | 973                       | 127          |
| 10           | 46.0 ml              | 974                       | 127          |

#### 4.2.2.1 Vergleich zwischen PbS aus dem Reaktor und aus der Kolbensynthese

In Kapitel 3.5 wurden die Vorteile von kontinuierlichen Flusssynthesen im Gegensatz zu klassischen Kolbensynthesen beschrieben. Ein wichtiges Ziel ist hierbei die Verbesserung der

Reproduzierbarkeit der Synthese. Dazu werden in Abbildung 30 die Absorptions- und Emissionsspektren von je drei PbS-Synthesen aus dem Reaktor (links) und aus der Kolbensynthese (rechts) gezeigt. Die Ergebnisse sind zusätzlich in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Synthesen aus dem Reaktor zeigen drei Versuche, die alle bei einer Silikonbadtemperatur von 120°C, mit einer Flussrate von 10 ml/min je Pumpe (entspricht einer Verweilzeit von 7.2 sec) durchgeführt wurden. Die Versuche fanden an unterschiedlichen Tagen mit jeweils anderen Stammlösungen statt. Die Spektren sind annähernd deckungsgleich und damit ist die Qualität der Partikel gut miteinander vergleichbar. Die Emissionsmaxima liegen zwischen 992 und 1005 nm. Eine Differenz von 13 nm entspricht dabei 0.016 eV. Die Größenverteilung ist mit FWHM-Werten von 133 bis 149 nm leicht verschieden, kann generell aber als gut eingestuft werden (vgl. Kapitel 3.2).

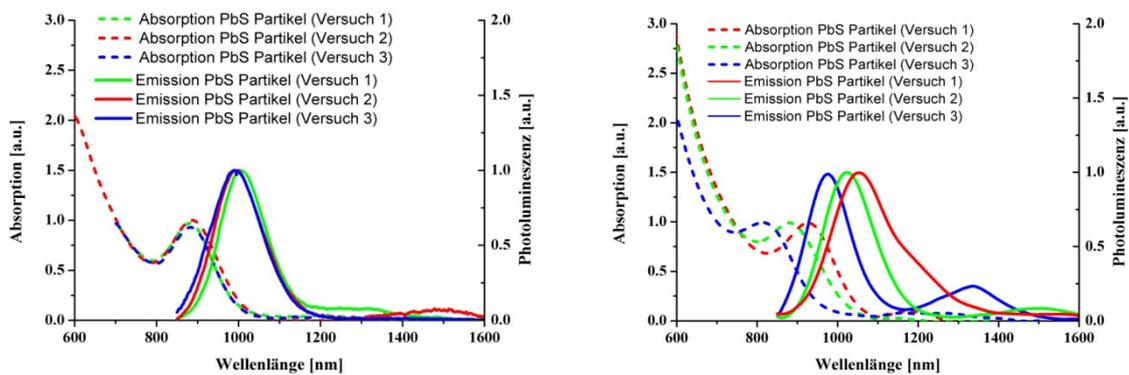


Abbildung 30: drei Versuche Reaktorsynthesen (links), drei Versuch Kolbensynthesen (rechts), Intensitäten normiert

Die Darstellung von drei verschiedenen Bleisulfidchargen im Kolben zeigt deutlich größere Variationen unter den einzelnen Ansätzen. Die Ansatzgröße war gleich, ebenso die Injektionstemperatur, Wachstumszeit und die Experimentatorin. Trotzdem liegen zwischen den Emissionsmaxima bis zu 77 nm (entspricht 0.093 eV) und auch der FWHM-Wert ist mit 188 nm wesentlich größer und weist damit auf eine stärkere Inhomogenität in der Größenverteilung hin. Auffallend ist zudem ein zweites kleineres Emissionssignal im dritten Versuch (blau) zwischen 1200 und 1450 nm. Dies weist auf eine zweite Fraktion größerer Partikel im Ensemble hin. Entstehen kann dies, wenn die Injektion der TMSS/TOP-Lösung nicht zügig genug geschieht.

Tabelle 3: Messdaten für den Vergleich von Reaktor- und Kolbensynthesen

| Reaktor I | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] | Ab <sub>max</sub><br>[nm] | Kolben    | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] | Ab <sub>max</sub><br>[nm] |
|-----------|---------------------------|--------------|---------------------------|-----------|---------------------------|--------------|---------------------------|
| Versuch 1 | 1005                      | 133          | 882                       | Versuch 1 | 1053                      | 188          | 928                       |
| Versuch 2 | 1000                      | 140          | 884                       | Versuch 2 | 1024                      | 149          | 881                       |
| Versuch 3 | 992                       | 149          | 882                       | Versuch 3 | 976                       | 130          | 813                       |

#### 4.2.2.1.1 Charakterisierung der PbS-Nanopartikel

Neben der Messung der optischen Eigenschaften (Absorption und Emission), können zur Charakterisierung der PbS-Nanopartikel die Röntgendiffraktometrie (XRD) und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) herangezogen werden.

Um die Kristallinität der Partikel zu bestimmen, wurden Röntgendiffraktogramme angefertigt. Diese zeigen die für Bleisulfid typische kubische Kristallstruktur. In Abbildung 31 ist beispielhaft die Messung einer Probe PbS mit einem Emissionsmaximum von 1000 nm dargestellt. Die Auswertung über die Scherrer-Gleichung ergibt einen Partikeldurchmesser von 3.1 nm.<sup>61</sup> Dieser Wert bezieht sich allein auf den kristallinen Anteil eines Partikels. Durch die Auswertung von TEM-Bildern wurde für Proben mit einem Emissionsmaximum von 1000 nm ein Durchmesser von 3.3 nm bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse beider Methoden stimmen damit sehr gut überein.

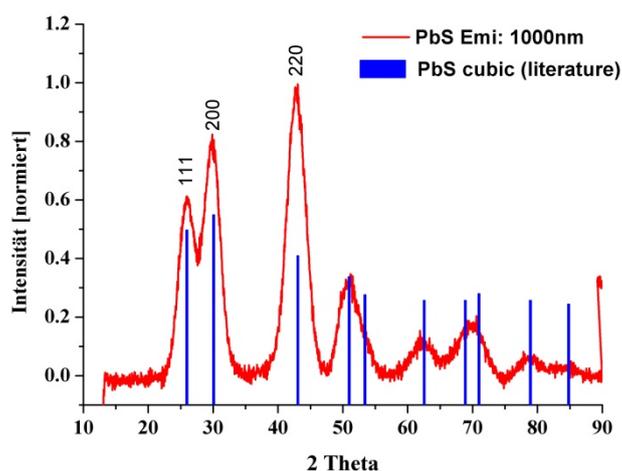
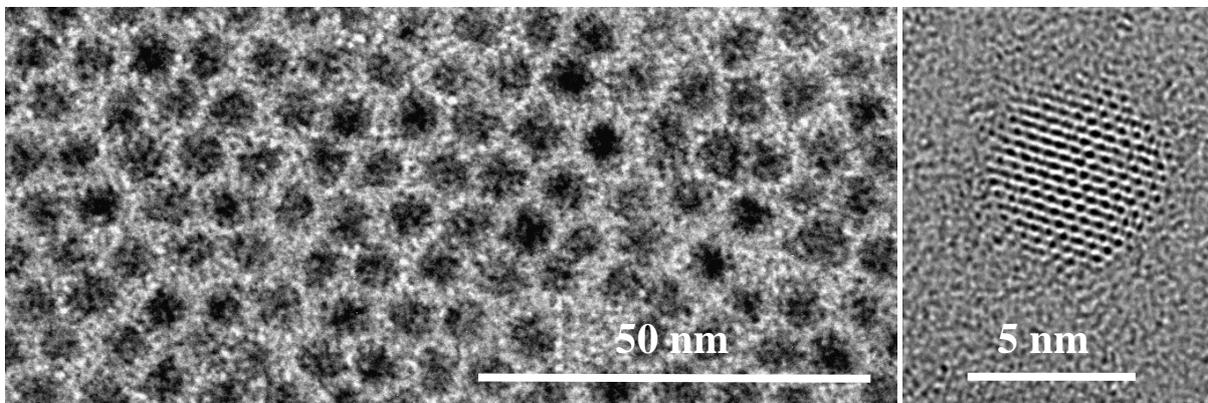


Abbildung 31: Röntgendiffraktogramm einer PbS-Probe (rot) mit Vergleichsreflexen (blaue Linien)<sup>62</sup>

Die Lagen der Reflexe stimmen erwartungsgemäß mit den Reflexen aus der Literatur zur kubischen Kristallstruktur (Steinsalz) überein. Einzig die Intensität des (220)-Reflexes ist im Vergleich stärker ausgeprägt. Der Grund hierfür liegt in der Präparationsmethode. Die Partikel werden in Dispersion auf einen Siliziumträger gegeben und das Lösungsmittel bei Raumtemperatur verdampft. Bei diesem langsamen Trocknungsprozess richten sich die Partikel in einer Vorzugsrichtung auf dem Messträger aus und es kommt zu Textur-Effekten. Eine erhöhte Intensität des 220-Reflexes entsteht durch die bevorzugte Orientierung der 110-Ebene (vgl. 3.4) der Partikel zum Messträger. Die Intensität des Signals wird verstärkt, die Halbwertsbreite verändert sich dagegen nicht.<sup>35</sup>

Die synthetisierten PbS-Proben können ebenfalls mittels Elektronenmikroskopie vermessen und charakterisiert werden. Durch TEM-Aufnahmen lassen sich die Form, Größe und Größenverteilung der Partikel bestimmen, sowie eventuelle Nebennukleate auffindig machen. Beispielhaft ist in Abbildung 32 die Aufnahme einer PbS-Probe aus dem Reaktor mit einem Emissionsmaximum von 1540 nm gezeigt. Die Form der Partikel kann als sphärisch bezeichnet werden, bei hoher Auflösung lassen sich facettierte Strukturen erkennen.



**Abbildung 32: TEM-Aufnahme einer PbS-Probe mit einem Emissionsmaximum bei 1542 nm und einem FWHM von 142 nm (links), HRTEM eines PbS-Kristalls (rechts)**

Zur Bestimmung des Durchmessers wurden mindestens 100 Teilchen an drei verschiedenen Stellen auf dem TEM-Netz mittels ImageJ manuell ausgezählt. Für die hier gezeigte Probe ließ sich ein mittlerer Durchmesser von 5.9 nm mit einer Standardabweichung von 0.3 nm ermitteln. Die schmale Größenverteilung, die zuvor über den FWHM-Wert der Fluoreszenzmessung ermittelt wurde, konnte dadurch bestätigt werden.

#### 4.2.2.2 Variation der Größe von PbS Nanopartikeln

Die Partikelgröße der Bleisulfid-Nanopartikel kann durch Variation sowohl der Chiptemperatur, als auch der Flussrate eingestellt werden. Dazu werden nachfolgend die in Reaktor I durchgeführten Versuche beschrieben, für die alle dieselbe Blei- und SchwefelstammLösung verwendet wurden. Die Charakterisierung erfolgt anhand der Absorptions- sowie Emissionsspektren. Die Anregungswellenlänge betrug für alle Emissionsmessungen 822 nm. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Die folgenden Abbildungen 33 bis 35 zeigen die Messergebnisse einer Versuchsreihe bei drei verschiedenen Synthesetemperaturen 80°C, 100°C und 120°C sowie drei unterschiedlichen Flussraten von 7, 10 und 13 ml/min. Dies entspricht Verweilzeiten von 21, 14 bzw. 11 sec. Die erste Synthese wurde bei 80°C durchgeführt, einer Synthesetemperatur, wie sie auch bei Kolbensynthesen für kleine PbS-Nanopartikel üblich ist. Durch die Erhöhung der Flussrate von 7 auf 13 ml/min lässt sich das Maximum des ersten Übergangs um 18 nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschieben. Das Emissionsmaximum wird von 996 nm um 14 nm auf 982 nm verschoben. Der FWHM-Wert der Emissionskurve verringert sich um 9 nm.

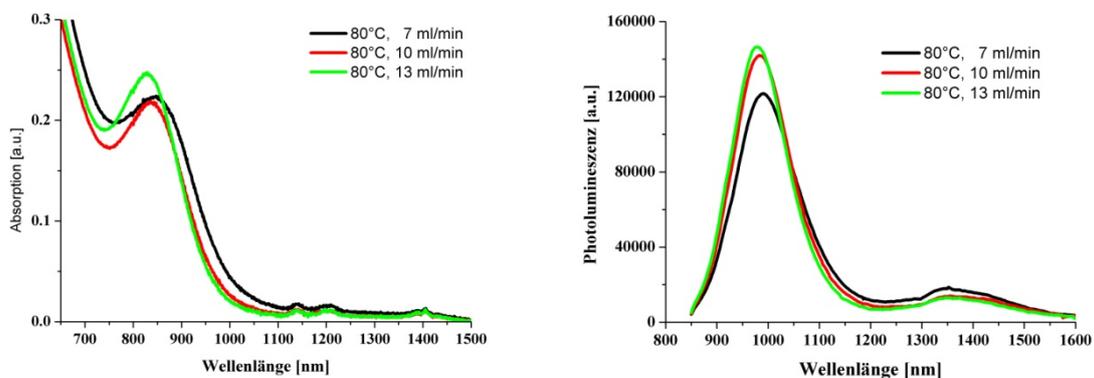
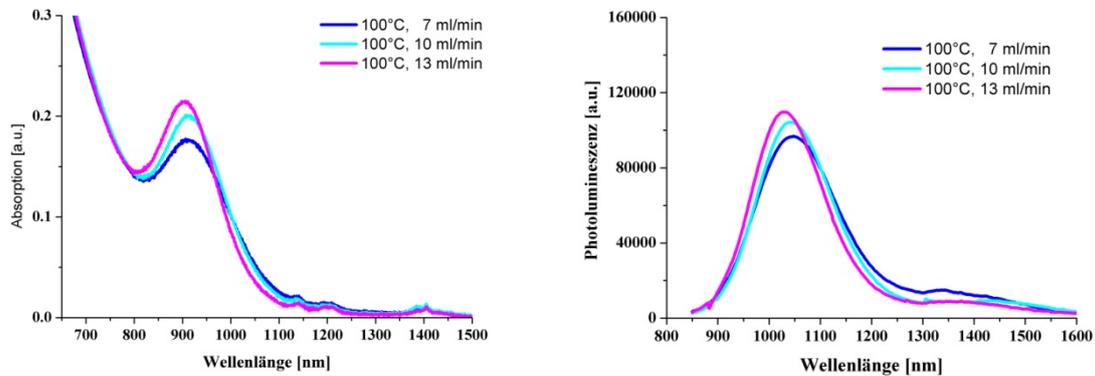


Abbildung 33: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von PbS bei 80°C mit unterschiedlichen Flussraten

Der zweite Synthesedurchlauf erfolgte bei 100°C. Durch eine Erhöhung der Flussrate lässt sich das Emissionsmaximum vergleichbar stark von 1054 nm um 17 nm zu kürzerer Wellenlänge hin verschieben. Die Halbwertsbreite sinkt dabei um 20 nm auf 148 nm. Eine zu geringe Flussrate scheint keine gleichmäßige Vermischung mehr zu ermöglichen, weshalb die Größenverteilung zunimmt. In den Spektren aus Abbildung 34 ist zudem eine

Intensitätsabnahme der Emission mit steigender Wellenlänge erkennen. Der Umsatz an Vorstufen für alle Synthesen kann als konstant angenommen werden. Eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers führt somit zu einer Verminderung der Gesamtkonzentration und damit zur Abnahme der optischen Dichte des ersten Übergangs.



**Abbildung 34: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von PbS bei 100°C mit unterschiedlichen Flussraten**

Durch eine weitere Erhöhung der Synthesetemperatur um 20°C ließen sich Partikel mit einem ersten optischen Übergang bei 1097 nm für eine Flussrate von 7 ml/min bis 993 nm für eine Flussrate von 13 ml/min herstellen. Das Emissionsmaximum verschiebt sich dabei von 1221 nm um 95 nm in Richtung des blauen Spektralbereichs. Hier wird die Beobachtung anhand des vorherigen Versuches, dass eine zu geringe Flussrate die Größenverteilung einer Probe negativ beeinflusst, bestätigt. Die Emission der Probe mit der längsten Verweilzeit besitzt einen FWHM-Wert von 248 nm, welcher durch eine höhere Flussrate aber auf eine Halbwertsbreite von 176 nm verringert werden kann.

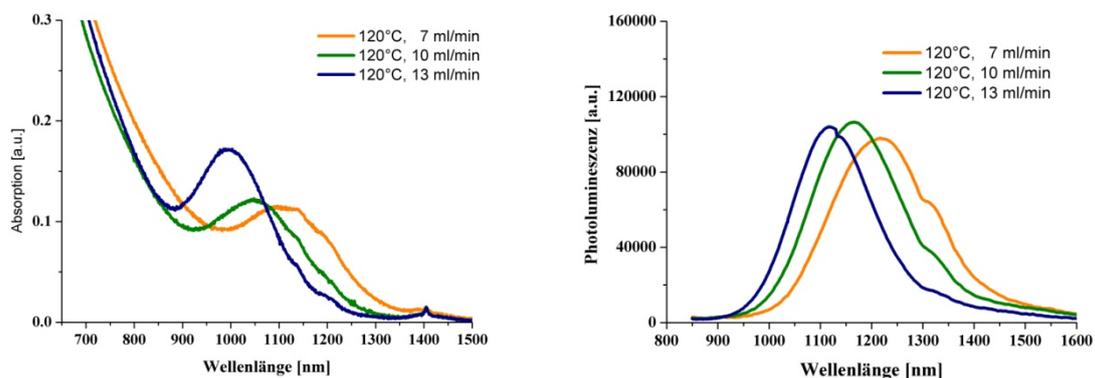


Abbildung 35: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von PbS bei 100°C mit unterschiedlichen Flussraten

In der nachfolgenden Tabelle sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Größeneinstellung von PbS

|                       | 80°C                      |              |                           | 100°C                     |              |                           | 120°C                     |              |                           |
|-----------------------|---------------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|--------------|---------------------------|
| Flussrate<br>[ml/min] | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] | Ab <sub>max</sub><br>[nm] | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] | Ab <sub>max</sub><br>[nm] | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] | Ab <sub>max</sub><br>[nm] |
| <b>7</b>              | 996                       | 122          | 846                       | 1054                      | 168          | 911                       | 1221                      | 248          | 1097                      |
| <b>10</b>             | 987                       | 116          | 837                       | 1050                      | 153          | 911                       | 1173                      | 209          | 1048                      |
| <b>13</b>             | 982                       | 113          | 828                       | 1037                      | 148          | 904                       | 1126                      | 176          | 993                       |

Es lässt sich anhand dieser Versuchsreihe feststellen, dass eine Änderung der Synthesetemperatur einen relativ großen Einfluss auf die Partikelgröße besitzt. Vergleicht man die Emissionsmaxima bei gleicher Flussrate unter Variation der Temperatur, ließ sich beispielsweise bei Erhöhung der Temperatur und konstanter Flussrate von 13 ml/min das Maximum von 982 nm um 144 nm zu längeren Wellenlängen hin verschieben.

Die Variation der Fließgeschwindigkeit hat einen vergleichsweise kleinen Einfluss auf die Lage des Emissionsmaximums, bestimmt aber entscheidend die Halbwertsbreite des Emissionssignals und hat somit einen großen Einfluss auf die Qualität der Probe. Aus den durchgeführten Versuchen lässt sich zudem erkennen, dass eine Anpassung der Versuchsparameter generell eine stärkere Auswirkung auf größere Partikel besitzt (vgl. Kapitel 4).

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen allerdings auch, dass die gezielte Einstellung einer Emission im Bereich von 1000 bis 1600 nm nur mit den untersuchten Parametern Temperatur und Flussgeschwindigkeit nicht möglich ist. Es ist nur eine maximale Verschiebung von 982 nm (80°C, 13 ml/min) auf 1221 nm (120°C, 7 ml/min) möglich ungeachtet der zum Teil schlechten Größenverteilung. Eine zusätzliche große Erhöhung der Synthesetemperatur sowie eine stark verminderte Flussgeschwindigkeit sind aufgrund der des Reaktordesigns und einer zu schlechten Durchmischung nicht möglich (siehe Kapitel 4.1).

Um das gesamte Zielspektrum abdecken zu können, bedarf es daher der Herstellung verschieden zusammengesetzter Vorstufenlösungen. In Kapitel 3.3.2 wurde der Einfluss von Liganden auf das Partikelwachstum beschrieben. Houtepen et al. erläutern in ihren Ausführungen die Wirkung von Essigsäure als zusätzlichem Ligand in der Synthese von PbSe-Nanopartikeln.<sup>36</sup> Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde die Bleistammlösung entsprechend modifiziert. Dazu wurde bei der Darstellung dieser Lösung aus Blei(II)acetat-Trihydrat und weiteren Chemikalien (5.1.1) nicht wie gewohnt bis zu einem guten Vakuumwert (>0.02 mbar) konditioniert, sondern die Lösung schon vorher verwendet. Verbleibt Essigsäure in der Reaktionslösung, führt dies nur zu einem partiellen Austausch der Ölsäure an den Bleiatomen und es verändern sich Nukleations- und Wachstumsverhalten. Die kurzen, schwächer bindenden Essigsäureliganden vermindern die Stabilität sowie die Abschirmung der Partikel mit der Folge, dass ihr Wachstum ungehindert vonstattengeht.<sup>40</sup> Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in den folgenden Grafen sowie in Tabelle 5 zusammengefasst.

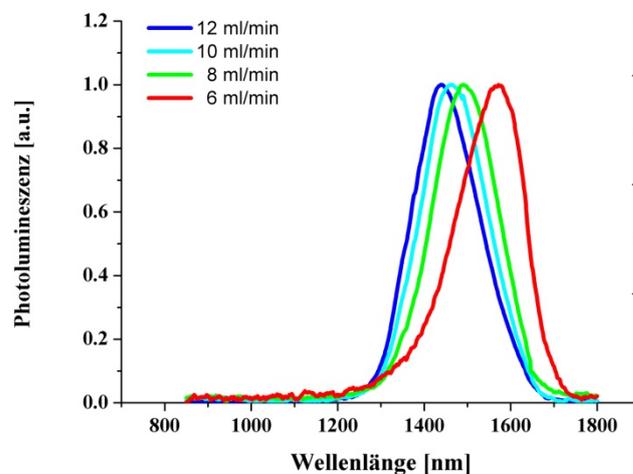


Abbildung 36: Emissionsspektren in Abhängigkeit der Flussrate (durchgeführt bei 100°C Synthesetemperatur), normiert

In Abbildung 36 wird der Einfluss der Flussrate auf die Synthese der Bleisulfid-Nanopartikel beschrieben. Abgebildet sind die Emissionsspektren einer Versuchsreihe, bei der die Gesamtflussrate um jeweils 2 ml/min von 6 auf 12 ml/min verändert wurde. Die Temperatur des Chips beträgt konstant 100°C. Bei Verwendung einer gut konditionierten Bleistammlösung sollte, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, ein Emissionsmaximum um 1000 nm erreicht werden. Bei dieser Versuchsreihe liegt das erhaltene Maximum aber bei eher 1500 nm. Durch Erhöhung der Flussrate und somit verkürzter Verweilzeit im Reaktor (von 24 auf 12 Sekunden) kann das Emissionsmaximum von 1555 nm auf 1449 nm hin verschoben werden. Der FWHM-Wert der Proben bleibt dabei mit Werten zwischen 165 nm und 172 nm unverändert. Die Messkurve der Probe mit der langsamsten Flussgeschwindigkeit von 6 ml/min zeigt auf der rechten Seite den starken Abfall, der auf den Sensitivitätsverringern des Germaniumdetektors zurückzuführen ist. Eine Flussgeschwindigkeit unter 8 ml/min führt zu einer ungleichmäßigen Größenverteilung im Ensemble.

Dieser Versuch wurde ebenfalls bei 60°, 80°, 120° und 140°C durchgeführt. Bei allen konnte erwartungsgemäß durch die Erhöhung der Flussrate eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu kleineren Wellenlängen hin beobachtet werden. Die Emissionsmessungen des Versuchs sind in Abbildung 37 dargestellt.

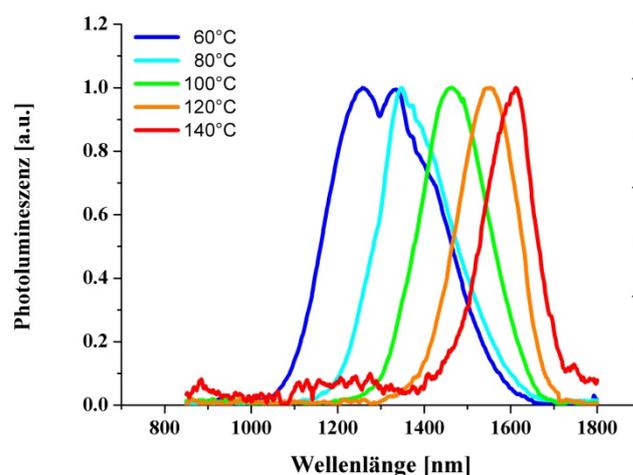


Abbildung 37: Emissionsspektren in Abhängigkeit der Synthesetemperatur (durchgeführt bei einer Flussrate von 10 ml/min), normiert

Mit einer Verschiebung von ca. 100 nm ist bei den Versuchen bei 80°C (hellblau) sowie 100°C (hellgrün) der größte Einfluss zu erkennen. Zudem erfolgt hier die Änderung der Partikelgröße ohne großen Einfluss auf die Größenverteilung. Bei einer Synthesetemperatur von 60°C (blau) erhält man zum einen nur eine Verschiebung von 45 nm, die Halbwertsbreite steigt jedoch von schon hohen 213 nm bei 6 ml/min auf 365 nm für 12 ml/min. An dem Kurvenverlauf des blauen Spektrums erkennt man zusätzlich ein zweigeteiltes Maximum. Bei 1330 nm ist ein Intensitätsknick zu sehen. Dieser Kurvenverlauf beruht auf einem Sprung der Sensitivität des Germaniumdetektors. Auch durch Anwendung einer eigens erstellten Detektorkorrektur ist dieser nicht vollständig zu entfernen. Der Verlauf der Korrekturlinie ist in Kapitel 7.2.1 dargestellt.

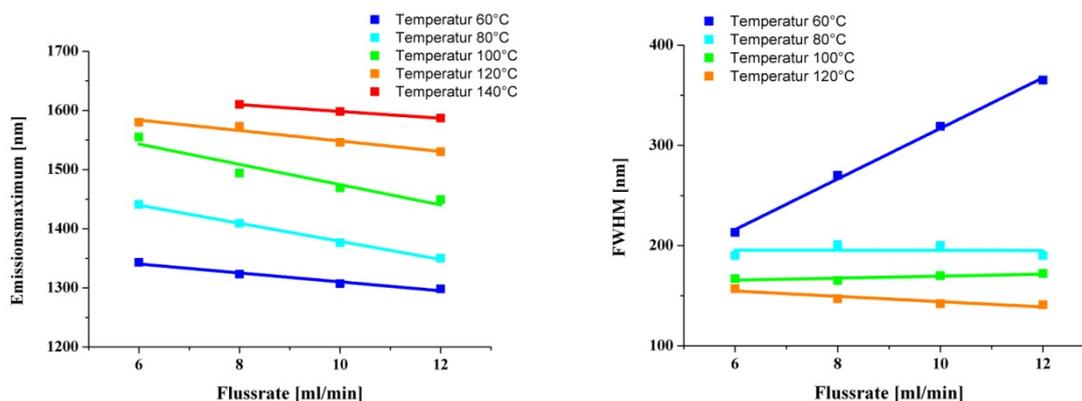
Aus den vorangegangenen Versuchen in diesem Kapitel wurde eine höhere Flussrate für eine verbesserte Größenverteilung ermittelt. Daher sollte die Temperatur über 60°C gewählt werden, da unterhalb dieser Temperatur kein hinreichend homogenes PbS-Wachstum erfolgt. Möglich ist, dass sich besonders bei solch niedrigen Temperaturen die initial gebildeten PbS-Kristalle an der Chipoberfläche ablagern und zu häufigen Blockaden in der Mischkammer führen.

Steigert man die Temperatur der Synthese auf 120°C, so lassen sich mit den verwendeten Stammlösungen Proben erhalten, deren Emissionsmaximum zwischen 1580 und 1530 nm einstellbar ist und schmale Größenverteilungen aufweisen. Eine Chiptemperatur von 140°C führt zur Bildung von noch größeren PbS-Nanopartikeln. Die bestimmten Halbwertsbreiten sind deshalb in Tabelle 5 kursiv dargestellt.

Betrachtet man die Messergebnisse hinsichtlich der Variation der Synthesetemperatur bei konstanter Flussrate (beispielhaft für eine Geschwindigkeit von 10 ml/min, dargestellt in Abbildung 37), so lässt sich das Emissionsmaximum von 1307 nm bei 60°C um 291 nm auf 1598 nm bei einer Synthesetemperatur von 140°C verschieben. Der FWHM sinkt dabei von 319 nm auf 142 nm bei 120°C. Der FWHM-Wert der 140°C-Synthese kann aus den oben genannten Gründen nicht vollständig abgebildet und bestimmt werden.

In Abbildung 38 sind auf der linken Seite die Emissionsmaxima dieser Versuchsreihe für die gemessenen Synthesetemperaturen gegen die Flussrate zusammengefasst. Auf der rechten Seite ist die entsprechende Entwicklung der FWHM-Werte dargestellt.

## Ergebnisse und Auswertung



**Abbildung 38: SCR-0-010 Einstellung der Partikelgröße durch Temperatur und Flussrate**

Durch die Variation der Faktoren Temperatur und Flussrate lassen sich zwar Proben mit Emissionsmaxima von 1300 bis 1600 nm darstellen, die Größenverteilung nimmt bei niedrigen Synthesetemperaturen jedoch stark zu. Dieser Effekt wird durch einen stark verlangsamten Nukleationsschritt hervorgerufen. Eine instantane Nukleation wie bei der klassischen hot-injection-Synthese im Kolben ist damit nicht mehr gegeben.

Kleinere Partikel sind mit dieser schlechter konditionierten Bleistammlösung deshalb nicht darstellbar. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 5 nochmal zusammenfassend dargestellt.

**Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse zur Größeneinstellung von PbS**

| Temp.                 | 60°C                      |              | 80°C                      |              | 100°C                     |              | 120°C                     |              | 140°C                     |              |
|-----------------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|
| Flussrate<br>[ml/min] | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] |
| <b>6</b>              | 1343                      | 213          | 1441                      | 190          | 1555                      | 167          | 1580                      | 157          | n.b.                      | n.b.         |
| <b>8</b>              | 1323                      | 270          | 1409                      | 201          | 1494                      | 165          | 1573                      | 147          | 1610                      | 134          |
| <b>10</b>             | 1307                      | 319          | 1376                      | 200          | 1469                      | 170          | 1546                      | 142          | 1598                      | 121          |
| <b>12</b>             | 1298                      | 365          | 1350                      | 190          | 1449                      | 172          | 1530                      | 141          | 1587                      | 122          |

Zusammenfassend konnte auf Basis der erzielten Messergebnisse gezeigt werden, dass die Einstellung des Emissionsmaximums im nahen Infrarotbereich von 1000 nm bis 1600 nm durch einen Aufbau wie Reaktor I möglich ist.

Die Methode, die Bleistammlösung nicht vollständig zu konditionieren ist eine ungenaue Methode, die eine gezielte, reproduzierbare Synthese kaum ermöglicht. Daher soll im nachfolgenden Abschnitt die Variationsmöglichkeit der Größenvariation der PbS-Nanopartikel bei schmaler Verteilung durch gezielte Essigsäurezugabe zur Bleistammlösung untersucht werden.

#### 4.2.2.2.1 Größeneinstellung durch Essigsäurezugabe

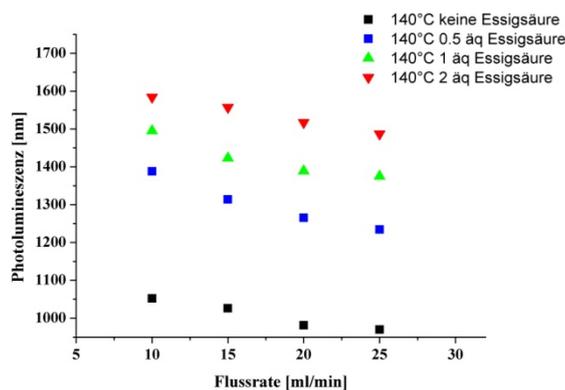
Aufbauend auf den Ergebnissen der zuvor diskutierten Versuchen, wurden Experimente durchgeführt, um das Partikelwachstum durch Zugabe einer definierten Menge Essigsäure zur Bleistammlösung zu steuern. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

In einem ersten Ansatz wurde eine Bleistammlösung wie in 5.1.1 beschrieben hergestellt. Aus dieser Lösung konnten bei 140°C und Flussraten von 10 bis 25 ml/min die zu erwartenden PbS-Nanopartikel mit Emissionsmaxima von 1052 bis 970 nm und schmaler Größenverteilung synthetisiert werden.

**Tabelle 6: Darstellung der Messergebnisse aus PbS-Synthesen mit unterschiedlichen Essigsäureäquivalenten**

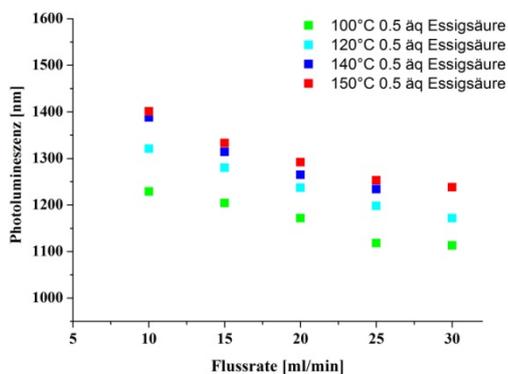
| Flussrate<br>[ml/min] | ohne Essigsäure<br>140°C  |              | 0.5 äq. Essigsäure<br>140°C |              | 1 äq. Essigsäure<br>140°C |              | 2 äq. Essigsäure<br>140°C |              |
|-----------------------|---------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|
|                       | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] | Em <sub>max</sub><br>[nm]   | FWHM<br>[nm] | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] |
| <b>10</b>             | 1052                      | 165          | 1388                        | 187          | 1495                      | 180          | 1584                      | 145          |
| <b>15</b>             | 1026                      | 162          | 1314                        | 185          | 1423                      | 192          | 1557                      | 158          |
| <b>20</b>             | 981                       | 145          | 1265                        | 160          | 1389                      | 180          | 1517                      | 146          |
| <b>25</b>             | 970                       | -            | 1234                        | 175          | 1375                      | 162          | 1487                      | 148          |
| <b>30</b>             |                           |              |                             |              | 1113                      | 217          | 1172                      | 160          |

Dargestellt in Abbildung 39 sind zusätzlich die Emissionsmaxima einzelner Versuche gegen die Flussrate. Alle Versuche wurden bei 140°C durchgeführt. Die Zugabe von 0.5 äq Essigsäure und einer Flussrate von 10 ml/min führt zu einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums um ca. 336 nm verglichen zur Probe ohne Essigsäure.



**Abbildung 39: Einstellung der PbS-Partikelgröße durch Flussrate und Variation der Menge an Essigsäure in der Bleistammlösung**

Die Zugabe von 1 beziehungsweise 2 Äquivalenten führt zu einer weiteren Rotverschiebung um jeweils zusätzliche 100 nm, bei durchgehend schmaler Größenverteilung. Eine Verkürzung der Verweilzeit durch Heraufsetzen der Flussrate schiebt das Spektrum wieder zu kleineren Wellenlängen.



**Abbildung 40: Einstellung der PbS-Partikelgröße durch Temperatur und Flussrate mit 0,5 Äquivalenten Essigsäure in der Bleistammlösung**

In einem weiteren Versuch wurde der Bleistammlösung, bezogen auf den Bleianteil, 0,5 Äquivalente zugegeben und die Temperatur während der Synthese variiert, dargestellt in Abbildung 40 und Tabelle 7. Aus dieser einen Lösung konnten bei Flussraten zwischen 10 und 30 ml/min in einem Temperaturbereich von 100°C bis 150°C, Nanopartikel mit Emissionsmaxima zwischen 1401 und 1113 nm synthetisiert werden.

Tabelle 7: Darstellung der Messergebnisse aus PbS-Synthesen mit 0.5 Äquivalenten Essigsäure

|                       | 100°C                     |              | 120°C                     |              | 140°C                     |              | 150°C                     |              |
|-----------------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|
| Flussrate<br>[ml/min] | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] |
| <b>10</b>             | 1229                      | 171          | 1321                      | 206          | 1388                      | 187          | 1401                      | 205          |
| <b>15</b>             | 1204                      | 172          | 1280                      | 204          | 1314                      | 185          | 1333                      | 191          |
| <b>20</b>             | 1172                      | 192          | 1237                      | 196          | 1265                      | 160          | 1292                      | 196          |
| <b>25</b>             | 1118                      | 215          | 1198                      | 183          | 1234                      | 175          | 1253                      | 184          |
| <b>30</b>             | 1113                      | 217          | 1172                      | 160          |                           |              | 1238                      | 178          |

Die erzielten Ergebnisse verdeutlichen die klaren Abhängigkeiten der Ergebnisse von den untersuchten Parametern und zeigen, dass bei Verwendung einer gut konditionierten Bleistammlösung durch nachträgliche Zugabe einer definierter Menge Essigsäure ein Emissionsbereich von 1000 bis 1600 nm mit schmaler Größenverteilung abgedeckt werden kann.

#### 4.2.2.3 Hochskalierung der PbS-Produktion durch den Reaktor I

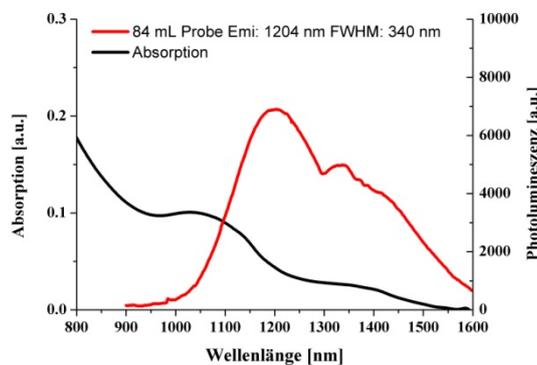
Die reproduzierbare Darstellung von PbS-Nanopartikeln mit einstellbarer Größe und einer schmalen Größenverteilung ist Grundvoraussetzung für ein weiteres Ziel dieser Doktorarbeit: der deutlichen Erhöhung der Produktionsmenge im Vergleich zu konventionellen Batch-Ansätzen. Dazu ist die gleichmäßige Förderung der Probe über einen längeren Zeitraum Voraussetzung. Die Fließeigenschaften dürfen sich über den Förderungszeitraum, zum Beispiel durch Ablagerungen, nicht verändern und ebenso muss die einheitliche Temperaturübertragung auf die Mischstruktur sowie den Fluidstrom im Inneren gewährleistet sein.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse aus der Bestimmung zur Verweilzeitverteilung 9.5.1 lässt sich erkennen, dass nach  $3 \tau$  mit der Probenentnahme begonnen werden kann. Die Qualität der Partikel ist ab diesem Zeitpunkt konstant hoch und somit kann davon ausgegangen werden, dass sich ein zeitlich konstantes, homogenes Temperatur- sowie Konzentrationsprofil im Mikrochip eingestellt hat. Dies entspricht damit knapp der Hälfte der Spritzenvolumina als Vorlauf. Man erhält somit für eine Förderungseinheit 28 ml Gesamtprobe bevor die Spritzen

neu beladen werden müssen. Dieses Probenvolumen entspricht etwa 300 mg PbS-Nanopartikeln.

Der Aufbau des ersten Reaktors unter der Verwendung der Spritzenpumpen eignete sich sehr gut, um die Machbarkeit der Synthese von PbS im kontinuierlichen Fluss sowie eine Variation der Partikelgröße zu zeigen. Der Reinigungsaufwand des Reaktors ist gering, über die verwendete Steuerungssoftware der Pumpen lassen sich sehr leicht in kurzer Zeit eine Vielzahl an Parametern untersuchen. Eine wirkliche Aufskalierung der Synthese ist bei dem geringen Spritzenvolumen allerdings nicht möglich.

Eine weitere Erhöhung der Probenmenge wäre bei einem halbkontinuierlichen Reaktoraufbau nur möglich, wenn die Spritzen nach jeder Probenentnahme neu mit Stammlösung aufgezogen werden. Während diesem, etwa 2 minütigen Vorgang steht Reaktionslösung im Mischbereich und es kommt trotz des jedes Mal verworfenen Vorlaufs zu Ablagerungen an den Kanalwänden des Chips. Diese beeinflussen nachhaltig die Fließeigenschaften der Reaktanden und haben so Auswirkungen auf die Qualität der Probe.



**Abbildung 41: Emissions- und Absorptionsspektrum einer PbS-Nanopartikelprobe aus drei aufeinander folgenden Spritzenförderungen**

Im Ergebnis erhält man eine Probe mit einer sehr breiten Größenverteilung. In Abbildung 41 sind das Absorptions- und das Emissionsspektrum einer PbS-Probe aus drei einzelnen Spritzenförderungen dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Emissionskurve ihre typische Glockenform verloren hat, auch in der Absorption ist der erste Übergang nicht wie üblich als klares Maximum zu erkennen. Die Probe hat somit keine einheitliche Partikelgröße und eignet sich daher nicht für spätere Anwendungen. Dieses Problem nimmt mit der Anzahl der Fördereinheiten weiter zu.

### **4.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse unter Verwendung von Reaktor I**

Bis zu diesem Zeitpunkt lässt sich zusammenfassen, dass mit der entwickelten Konstruktion eines Flussreaktors, die reproduzierbare Herstellung von Ölsäure-stabilisierten Bleisulfid-Nanopartikeln möglich ist. Die in der Kolbensynthese verwendeten Stammlösungen wurden erfolgreich für die Verwendung im Reaktor adaptiert und ein optimales Verhältnis von Blei zu Schwefel ermittelt.

Weiterhin wurden die Einflussgrößen Synthesetemperatur und Flussrate untersucht. Dabei wurde gefunden, dass die Variation der Temperatur die Größe des Partikeldurchmessers merklich beeinflusst, die Einstellung der Flussrate beeinflusst diesen weniger, hat jedoch Auswirkung auf die Größenverteilung der Proben. Durch nachträgliche Zugabe von Essigsäure in die Bleistammlösung ist es möglich, die Größe des Emissionsmaximums von 1000 bis 1600 nm einzustellen.

Nachteilig an dem bisherigen Aufbau ist hauptsächlich die Wahl des Pumpensystems. Durch die halbkontinuierlich betriebenen Spritzenpumpen ist nur die Produktion kleinerer Mengen qualitativ hochwertiger PbS-Nanopartikel möglich. Zudem führt dieser Aufbau durch den halbkontinuierlichen Betriebsmodus für größere Mengen schnell zu Ablagerungen und Blockaden in der Mischkammer. Dies hat zum einen negativen Einfluss auf die Homogenität der Proben und bedeutet zum anderen einen großen Reinigungsaufwand.

### **4.3 Aufbau Reaktor II**

Anhand der gewonnenen Erkenntnisse, die in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurden, wurde der Reaktoraufbau optimiert. Die Hauptziele der Optimierung sind die Erhöhung des Syntheseumsatzes, die Abdeckung aller Größen von 1000 – 1600 nm mit schmaler Größenverteilung, sowie die Reduzierung von Ablagerungen und Blockaden in der Mischkammer.

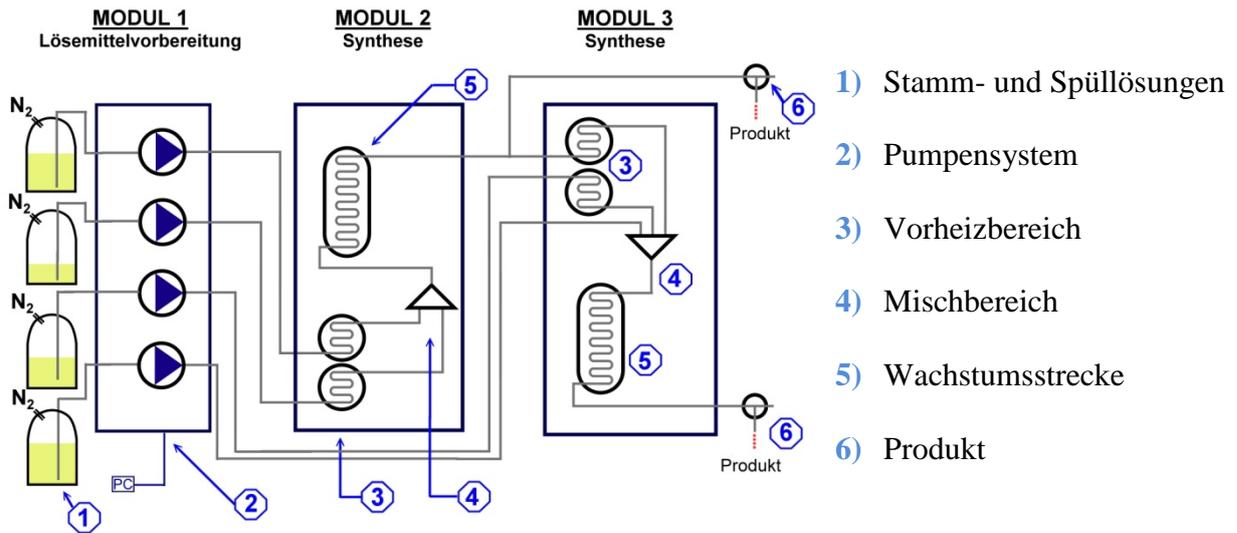


Abbildung 42: schematische Darstellung des erweiterten Reaktoraufbaus

In Abbildung 42 ist eine Schemazeichnung des Reaktors II dargestellt. Stamm- und Spüllösungen (1) werden über computer-gesteuerte, kontinuierlich betriebene Pumpen (2) gefördert, nachgehend Modul 1 genannt. Die Lösungen werden in Modul 2 des Reaktors befördert, wobei sie einen Vorheizbereich (3) passieren, um anschließend zur Nukleation (4) zusammengeführt zu werden und im Anschluss eine Wachstumszone (5) zu

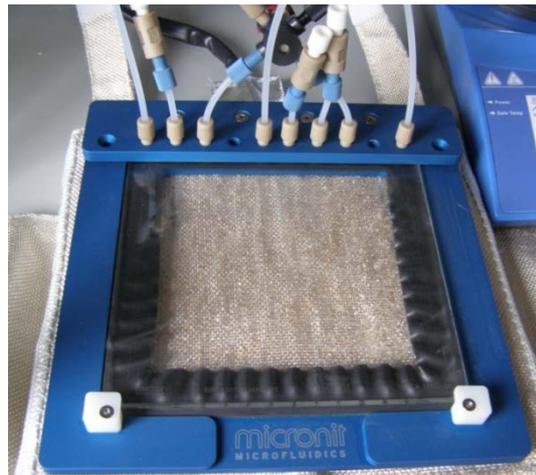
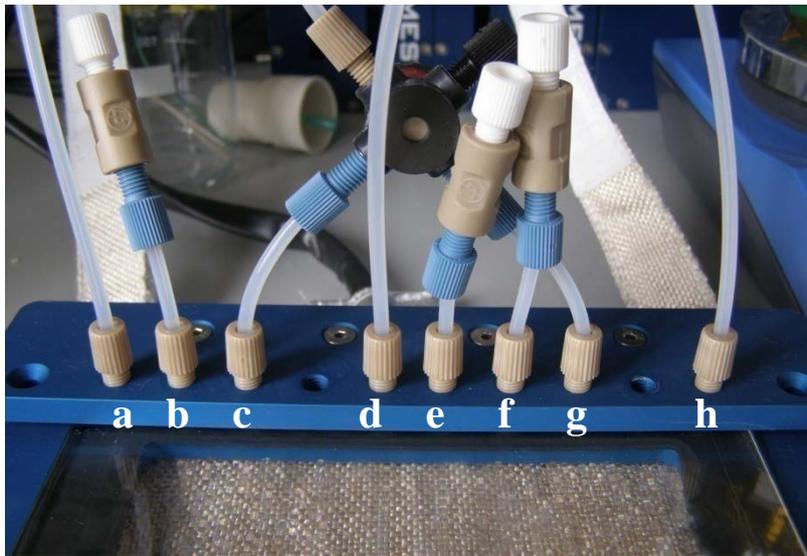


Abbildung 43: Foto des verwendeten Glaschips eingespannt in Metallrahmen

passieren. An diesen Aufbau wurde das Modul 3 angeschlossen, welches ein weiteres Mischsystem beinhaltet. Diese zweite Mischkammer kann zum einen als einfache Verlängerung der Wachstumszone verwendet werden, möglich ist jedoch auch die Zugabe weiterer Stammlösungen über zusätzliche kontinuierliche Pumpen, um beispielsweise eine Schale auf den zuvor synthetisierten Kern aufwachsen zu lassen. Die Systemkomponenten 3 – 5 sind alle auf einem Glaschip realisiert, der in Abbildung 43 dargestellt ist. Der Micronit-Glaschip 1515.4 besteht aus zwei nebeneinander gesetzten Mischchips des Typs 1507.4 (vgl. Abbildung 25). Ein vergrößerter Bildausschnitt mit der Belegung der Anschlüsse ist in Abbildung 44 gezeigt. Die Kanäle (b), (e) und (f) sind verschlossen, der Ausgangskanal (c)

des ersten Chips ist über ein Schlauchstück mit Hahn mit einem Eingang des zweiten Chips (g) verbunden. Die endgültige Probenahme wird am Ausgang des zweiten Chips (h) vorgenommen. Die Temperatursteuerung erfolgte nicht weiter über ein Ölbad sondern über ein speziell für die Glaschips angefertigten Heizmanschetten.



- a) Eingang Lösung 1
- b) Quenchkanalverschlossen
- c) Ausgang Chip a
- d) Eingang Lösung 2
- e) Quenchkanal verschlossen
- f) Ausgang verschlossen
- g) Eingang Chip b
- h) Ausgang

Abbildung 44: Vergrößerter Bildausschnitt der Mischkammer mit der Belegung der Anschlüsse

### 4.3.1 Kontinuierliche Pumpen

Durch den Einsatz von kontinuierlichen Pumpensystemen kann ein ständiger Förderstrom in der Mischkammer aufrecht erhalten werden. Durch Mehrwegehähne kann direkt zwischen Reaktions- und Spüllösungen gewechselt werden, ohne dass der Förderstrom zum Erliegen kommt. Somit werden Ablagerungen deutlich minimiert und Verstopfungen der Kanäle vermieden. Dadurch kann ebenfalls eine bessere Größenverteilung bei Proben aus größeren Fördermengen erzielt werden, wodurch die Produktion von PbS-Nanopartikeln im Grammaßstab möglich ist.

Im Verlauf dieser Arbeit wurden zwei verschiedene, kontinuierlich betriebene Pumpensysteme getestet. Zunächst wurden Mikrozahnrumpen der Firma HNP verwendet, die einen breiten Flussbereich abdecken können:

Um das Zahnradsystem vor Zerstörung zu schützen, wurden vor den Pumpen Filter eingesetzt. Die verwendeten Filter hatten ein Eigenvolumen von 32 ml. Ein solcher Filter verhindert zwar das Eindringen von Partikeln oder Feststoffen, die auf langer Sicht zum

Verschleiß führen, der Verbrauch an Reaktions- und Spüllösungen steigt jedoch durch das große Totvolumen immens. Der einstellbare Volumenstrom lag zwischen 0.048 und 288 ml/min. Hauptsächlich wurden die Pumpen mit Volumenströmen zwischen 5 und 20 ml/min betrieben. Die tatsächliche Durchflussmenge wurde regelmäßig untersucht. Eine entsprechende Messreihe ist in Anhang 9.1.4 dargestellt. Allerdings stellten sich nach wenigen Monaten Abweichungen in den Förderraten von ca. 10% bei einer der beiden verwendeten Pumpen ein. Ebenfalls war der Betrieb mit Flussraten unter 3 ml/min kaum möglich.

Aus diesen Gründen wurden zudem HPLC-Pumpen der Firma KNAUER getestet. Diese wurden bereits erfolgreich in vergleichbaren Aufbauten zur Synthese von Halbleiter-Nanopartikeln verwendet, nachzulesen bei Niehaus und Ness.<sup>14,15</sup> Die HPLC-Pumpen ermöglichen eine pulsationsfreie Förderung von Lösungen mit Flussraten zwischen 0.05 ml/min und 10 ml/min. Die HPLC-Pumpen konnten problemlos mit einem Solvent Organizer gekoppelt werden, welcher einfach und schnell das Mischen und das Umschalten zwischen Lösungen ermöglicht. Der Solvent Organizer, sowie die Einstellung besonders langsamer Flussraten ermöglichten zusätzliche Experimente zum Wachstum der PbS-Nanopartikel, auf die in Kapitel 4.3.2.2 eingegangen werden.

### **4.3.2 Produktion von PbS-Nanopartikeln im Reaktor II**

In Anlehnung an die Ergebnisse aus 4.2.2 wurde ebenfalls mit den kontinuierlichen Pumpen eine vergleichbare Synthese zur Bestimmung der Einlaufzeit durchgeführt und dabei in kurzen Zeitabständen kleine Proben gezogen. Diese wurden unaufgearbeitet im Fluoreszenzspektrometer (Abbildung 45) vermessen.

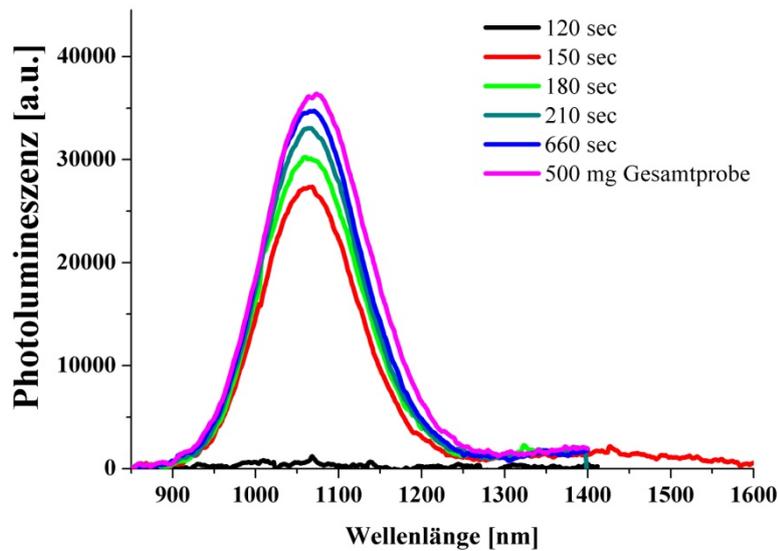


Abbildung 45: Emissionsspektren von PbS aus Reaktor I bei 110°C und einer Gesamtflussgeschwindigkeit von 20 ml/min, Probenentnahme alle 30sec

Nach 120 s (schwarze Linie) ist keinerlei Fluoreszenz der Probe erkennbar. Der Grund hierfür ist das große vorangestellte Leervolumen, hauptsächlich durch die Filter verursacht, welches die Lösungen vor der Mischkammer durchlaufen müssen. 150 s nach dem Start der Synthese ist das Emissionssignal (rotes Spektrum) der ersten Probe zu sehen. Das Signal ist schmal und das Maximum liegt bei 1068 nm. Im Verlauf weiterer Probenentnahmen ist keine Verschiebung des Signals zu erkennen. Der FWHM-Wert der einzelnen Proben liegt zwischen 136 und 141 nm. Einzig die Intensität des Signals nimmt in den ersten zwei Minuten leicht zu. Als Grund kann hier Spüllösung genannt werden, welche die Qualität der Partikel aber nicht beeinflusst.

Im Anschluss an die Probenentnahme wurde aus den Stammlösungen zusätzlich eine Probe über einen längeren Zeitraum gefördert. Daraus wurden 500 mg PbS erhalten. Das Emissionssignal (pink) stimmt sehr gut mit dem kleineren Vorproben überein. Das Maximum liegt hier bei 1073 nm, der FWHM-Wert bei 149 nm.

Lässt man das vorangestellte Leervolumen außer Acht, kann in diesem Reaktoraufbau mit kontinuierlicher Pumpenförderung nach spätestens 3 Verweilzeiten eine qualitativ hochwertige Probe entnommen werden (vgl. 9.5.1). Dies bedeutet im Vergleich zu Reaktor I eine Halbierung der Einlaufzeit und somit auch geringerer Verbrauch an Chemikalien.

Die Qualität der Probe bleibt über den Zeitraum der Förderung konstant.

#### 4.3.2.1 Produktion von PbS im Grammmaßstab

Mit Hilfe der eingesetzten Pumpen und den zuvor ermittelten Einstellungen war es möglich den NIR-Bereich mit PbS-Nanopartikel im Grammmaßstab abzudecken. Abbildung 46 zeigt links die Emissionsspektren für die erfolgreiche Darstellung dreier unterschiedlicher Größen (1000, 1300, 1500 nm jeweils +/- 25 nm) PbS einer 1 Gramm Produktion mit guten FWHM-Werten. Auf dem rechten Foto sind die entsprechenden Dispersionen der hergestellten Materialien in Messküvetten abgebildet.

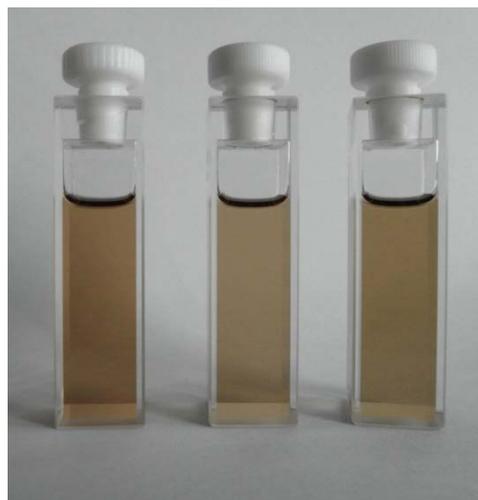
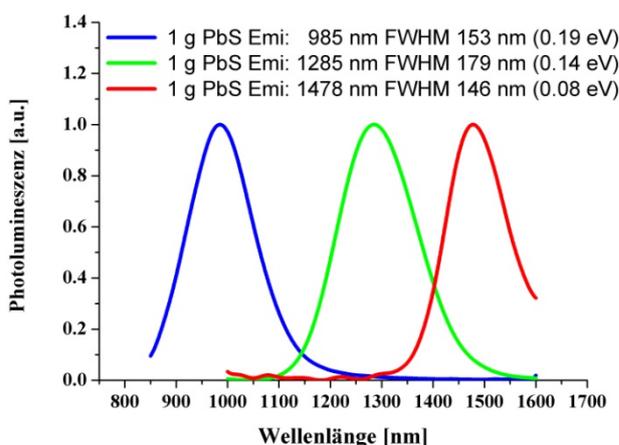


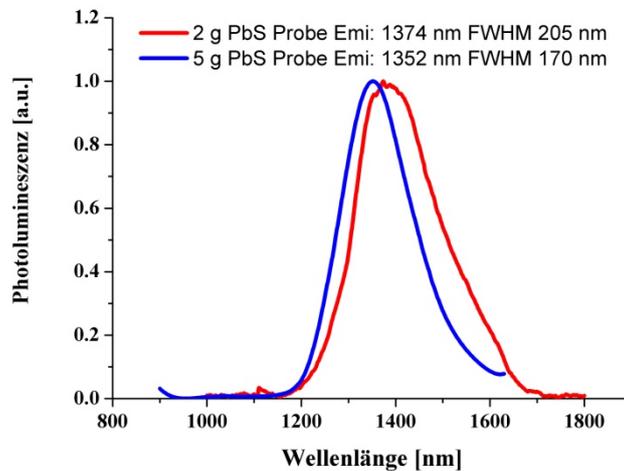
Abbildung 46: Emissionsspektren von PbS im Grammmaßstab hergestellt mit kontinuierlichen Pumpen (links), präparierte Quarzküvetten derselben Größen (rechts)

In 4.2.2.3 wurde eine vergleichbare hergestellte Synthese mit Reaktor I beschrieben. Es wurden ebenfalls wenige Milliliter sowie eine größere Probe (entspricht 500 mg PbS) produziert. Die Halbwertsbreite erhöhte sich bei der großen Probenmenge hierbei um 22% im Gegensatz zur kleinen Probe. Im Vergleich dazu kann eindeutig gezeigt werden, dass der Einsatz kontinuierlicher Pumpensysteme die Herstellung größerer Produktionsmengen ermöglicht. Die Produktion im Grammmaßstab für unterschiedliche Partikelgrößen wird detailliert in den nächsten Kapiteln beschrieben.

#### 4.3.2.2 Optimierung der Essigsäurezugabe zur Synthese von PbS Nanopartikeln

Bei einer weiteren Hochskalierung der Probenmenge konnte festgestellt werden, dass ab einer Produktionsmenge von etwa 2 g die Größenverteilung wieder stärker zunimmt. Vermutlich, beeinflusst die nachträglich zugegebene Essigsäure die Stabilität der Bleistammlösung

negativ. Auf Basis dieser Annahme wurden Versuche durchgeführt, bei denen der Zeitpunkt der Essigsäurezugabe zur Stammlösung variiert wurde.



**Abbildung 47: Emissionsspektren zweier PbS-Proben. Für die Synthese wurde der Zeitpunkt der Essigsäurezugabe variiert.**

In Abbildung 47 ist das Emissionssignal von 2 g PbS (rot) dargestellt. Der eingesetzten Bleistammlösung wurden am Tag ihrer Herstellung 0.5 Äquivalente Essigsäure zugesetzt. Die eigentliche PbS-Synthese erfolgte einige Tage später. Während dieser Zeit rührte die Lösung bei 45°C unter leichtem Stickstoffstrom. Das gemessene Spektrum der erhaltenen Probe weist ein Maximum bei 1374 nm auf und hat einen FWHM-Wert von 205 nm (0.14 eV).

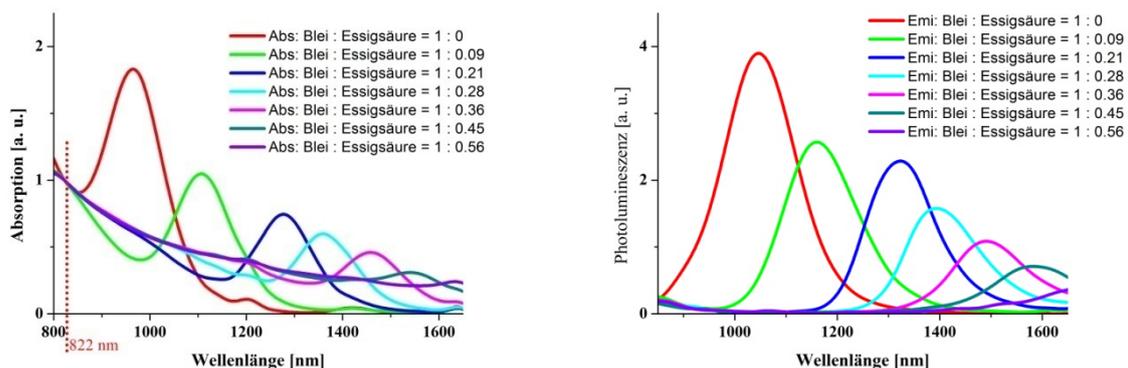
Zum Vergleich wurde eine Bleistammlösung hergestellt und die gleiche Zeit bei 45°C unter Stickstoffstrom gerührt wie oben beschrieben. Wird die Essigsäure direkt vor der eigentlichen PbS-Synthese zur Bleistammlösung gegeben, konnte gezeigt werden, dass die Größenverteilung der Probe verbessert werden kann. Das blaue Emissionssignal zeigt eine Vergleichssynthese, bei der mit einer anorganischen Masse von 5 g PbS sogar eine um 150% größere Probe hergestellt wurde. In diesem Fall wurde dieselbe Menge an Essigsäure erst am Tag der PbS-Synthese zu der Bleistammlösung injiziert. Das gemessene Spektrum weist ein Maximum bei 1352 nm auf und hat einen FWHM-Wert von 170 nm (0.12 eV). Die Größenverteilung der erhaltenen Probe verbesserte sich im Vergleich zu der Probe, in der die Essigsäure länger in der Stammlösung bleibt zudem deutlich.

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Bleistammlösung durch Essigsäurezugabe weniger stabil ist. Nach etwa 10 Tagen bildet sich ein leichter Niederschlag, der auf die Bildung von

Bleiacetat schließen lässt. Auch aus diesem Grund sollte die Zugabe der Essigsäure erst kurz vor der Nanopartikelsynthese erfolgen.

Es wurden, wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben, zusätzlich HPLC-Pumpen der Firma KNAUER für die Synthese der Nanopartikel eingesetzt. Die Pumpen können mit maximalen Flussraten von 10 ml/min betrieben werden. Allerdings ist der Betrieb bei geringen Flussraten (ab 0.05 ml/min) bei diesen Pumpensystemen sehr viel besser kontrollierbar und gewährleistet eine homogene Vermischung der einzelnen Reaktanden. Dieser Umstand ermöglichte Experimente, bei denen die Essigsäure zum Wachstum der PbS-Nanopartikel separat und direkt während der Synthese dazu dosiert werden konnte. An die Pumpe zur Förderung der Bleistammlösung wurde ein Solvent Organizer angeschlossen, wodurch verschiedene Lösungen miteinander vorvermischt zeitgleich gefördert werden können. Die Lösungen werden in einer separaten dynamischen Mischkammer vermischt, und anschließend direkt in die Synthesemischkammer geleitet.

Um ein pumpbares Volumen zu erhalten, wurde eine 218 mM Lösung aus Essigsäure und Diphenylether hergestellt. Der Anteil an Lösungsmittel in der Bleistammlösung wurde dagegen reduziert und eine 258 mM Bleistammlösung eingesetzt. Auf eine jeweilige Anpassung der Flussrate der Schwefelstammlösung wurde verzichtet. Durch die Erkenntnisse aus Kapitel 4.2.1 hat sich dabei einstellende etwas niedrigere Bleikonzentration keine Auswirkungen auf die Qualität der PbS-Nanopartikel.



**Abbildung 48: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von PbS-Nanopartikeln verschiedener Größe durch direkte Zudosierung einer Essigsäurelösung**

In Abbildung 48 sind auf der linken Seite die Absorptionsspektren einer Lösung aus Bleisulfid-Nanopartikeln, normiert auf die Anregungswellenlänge der Emissionsmessung und auf der rechten Seite die entsprechenden Fluoreszenzmessungen, dargestellt. Tabelle 8 zeigt

die Konzentrationsverhältnisse von Blei zu Schwefel. Die Synthese erfolgte bei einer Temperatur der Mischkammer von 120°C und einer Gesamtflussrate von 18 ml/min bzw. einer Verweilzeit von 18 s.

**Tabelle 8: Konzentration der Stammlösungen zur PbS-Synthese**

| Bleistammlösung |     | Essigsäurelösung |    | Verhältnis<br>Blei : Essigsäure |
|-----------------|-----|------------------|----|---------------------------------|
| %               | mM  | %                | mM |                                 |
| <b>100</b>      | 258 | <b>0</b>         | 0  | 1 : 0                           |
| <b>90</b>       | 232 | <b>10</b>        | 21 | 1 : 0.09                        |
| <b>80</b>       | 206 | <b>20</b>        | 44 | 1 : 0.21                        |
| <b>75</b>       | 193 | <b>25</b>        | 54 | 1 : 0.28                        |
| <b>70</b>       | 181 | <b>30</b>        | 65 | 1 : 0.36                        |
| <b>65</b>       | 168 | <b>35</b>        | 76 | 1 : 0.45                        |
| <b>60</b>       | 155 | <b>40</b>        | 87 | 1 : 0.56                        |

Es werden wiederum Spektren mit jeweils schmaler Größenverteilung erhalten. Die Abnahme der Intensität bei größer werdenden Partikelproben ist darauf zurückzuführen, dass die Gesamtanzahl an Partikeln in einem Ensemble bei steigenden Partikeldurchmessern abnimmt.

Dieser Syntheseweg erlaubt die Größeneinstellung von Bleisulfid-Nanopartikeln in einem Wellenlängenbereich von 1000 bis 1600 nm mit einer einzigen Bleistammlösung.

#### **4.3.2.3 Charakterisierung von PbS-Nanopartikeln im Reaktor II**

Durch die Einstellung von Mischkammertemperatur, Flussgeschwindigkeit sowie zugegebener Menge an Essigsäure kurz vor der Synthese, konnten PbS-Nanopartikel in 100 nm-Schritten zwischen 1000 und 1600 nm erfolgreich dargestellt werden. Die Verwendung kontinuierlicher Förderpumpen ermöglicht die Produktion größeren Mengen hoher Qualität. Abbildung 49 zeigt links die Absorptionsspektren von sieben PbS-Synthesen im 5-Grammaßstab. Rechts in der Abbildung sind die entsprechenden Emissionsspektren dargestellt.

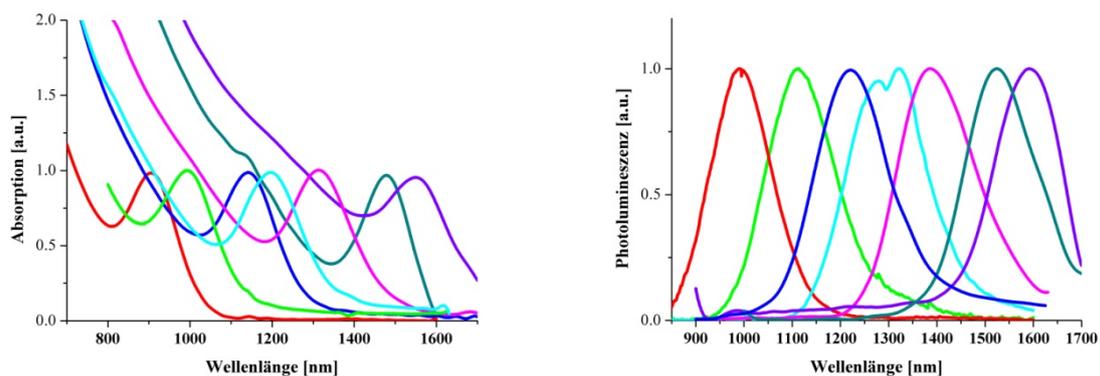


Abbildung 49: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von PbS-Kernen im NIR-Bereich (normiert)

Die Ergebnisse der optischen Messungen sind in nachfolgender Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Messergebnisse für PbS-Proben im Grammaßstab

| Experiment              | $Em_{max}$<br>[nm] | FWHM<br>[nm] | FWHM<br>[eV] | $Abs_{max}$<br>[nm] |
|-------------------------|--------------------|--------------|--------------|---------------------|
| <b>1000 (+/- 25 nm)</b> | 992                | 149          | 0.19         | 906                 |
| <b>1100 (+/- 25 nm)</b> | 1113               | 168          | 0.17         | 992                 |
| <b>1200 (+/- 25 nm)</b> | 1220               | 179          | 0.15         | 1141                |
| <b>1300 (+/- 25 nm)</b> | 1293               | 192          | 0.15         | 1196                |
| <b>1400 (+/- 25 nm)</b> | 1388               | 192          | 0.12         | 1314                |
| <b>1500 (+/- 25 nm)</b> | 1521               | 182          | 0.10         | 1478                |
| <b>1600 (+/- 25 nm)</b> | 1591               | 165          | 0.08         | 1549                |

Im Vergleich zu den festgelegten Qualitätsparametern (vgl. Tabelle 1) liegen die erhaltenen FWHM-Werte durchschnittlich 20% unter den dort festgelegten Werten. Im Ergebnis kann also festgehalten werden, dass mit dem in dieser Arbeit entwickelten Reaktoraufbau, die Synthese von PbS-Nanopartikeln hoher Qualität möglich ist. Im Vergleich zu publizierten optischen Eigenschaften von PbS-Nanopartikel im Batch werden diese teilweise übertroffen. Zudem ist die Menge des produzierten Materials hier deutlich größer.

Für vier Größen der hergestellten Proben werden nachfolgend die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zur Charakterisierung diskutiert. Zur Bestimmung der Partikelgrößen wurden 300 Partikel an jeweils drei verschiedenen Stellen auf dem TEM-Kupfernetz ausgezählt und mit ImageJ ausgewertet.

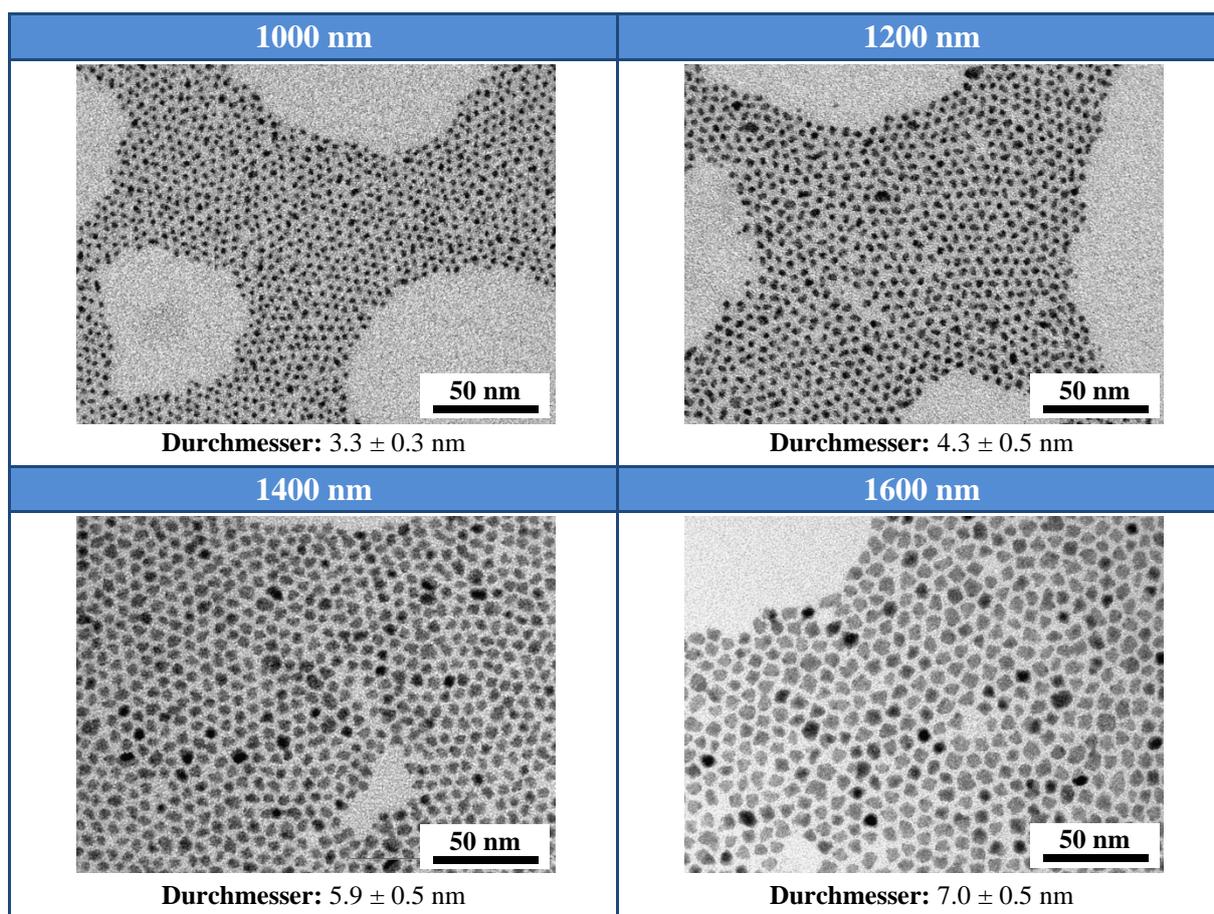
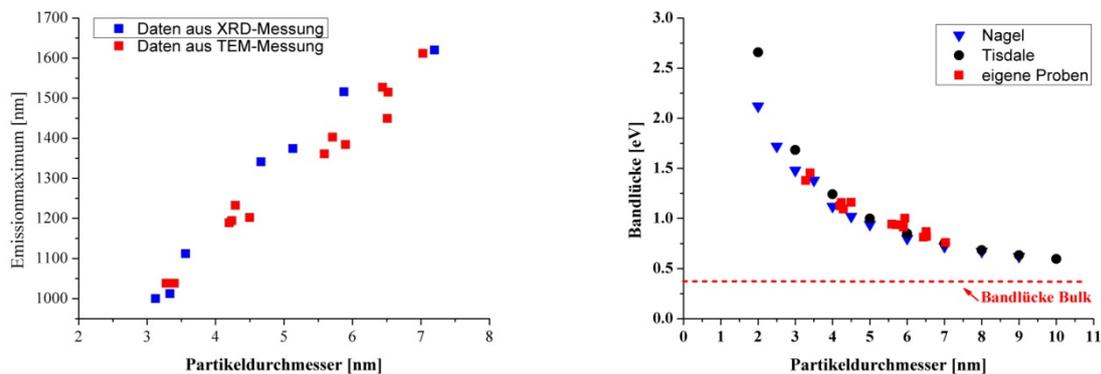


Abbildung 50: Darstellung der TEM-Charakterisierung von Bleisulfid-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe

Auf den Aufnahmen aus Abbildung 50 ist die zunehmende Partikelgröße bei steigendem Emissionsmaximum deutlich erkennbar. Die erhaltenen Teilchen sind überwiegend sphärisch, zeigen jedoch zum Teil eine ungleichmäßige Facettierung. Es finden sich keine Nebennukleate, ebenso sind sehr selten überdurchschnittlich große Partikel auszumachen. Die Standardabweichung der Durchmesserbestimmung ist für die kleineren Proben in Relation etwas höher und spiegelt damit die zuvor erhaltenen spektroskopischen Messergebnisse wider: Dort wurde gezeigt, dass die Emissionsmessungen kleiner Partikel im Vergleich zu größeren Partikeln eine schlechtere Größenverteilung aufweisen, die Gründe hierfür wurden bereits diskutiert (vgl. Kapitel 4). Zum anderen muss beachtet werden, dass die Auszählung nicht perfekt sphärischer Partikel besonders für kleinere Partikel aufgrund des geringeren Kontrasts seitens der eingesetzten Software einen größeren Fehler beinhaltet.

Die folgende Abbildung 51 zeigt auf der linken Seite in einer Auftragung den Durchmesser ausgezählter Partikel aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen aufgetragen gegen das gemessene Emissionsmaximum der jeweiligen Probe (rot). Zum Vergleich sind die über die

XRD-Messungen und die Scherrer-Gleichung errechneten Partikeldurchmesser aufgetragen (blau). Die Ergebnisse stimmen gut überein. Typisch ist, dass man für die jeweiligen Emissionsmaxima über die Scherrer-Gleichung einen etwas kleineren Partikeldurchmesser erhält, da durch die Röntgendiffraktometrie allein der kristalline Anteil der Partikel erfasst werden kann. Diese Unterscheidung ist gerade bei sehr kleinen Nanopartikeln wie PbS selbst mit hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen kaum zu treffen.



**Abbildung 51: Vergleich der ermittelten Partikelgrößen aus XRD- sowie TEM-Analysen (links); Auftragung von Bandlücken zu Partikeldurchmesser (rechts)**

Die rechte Seite von Abbildung 51 zeigt eine Auftragung des Partikeldurchmessers über die Bandlücke für Bleisulfidnanopartikel sowie die Bandlücke für makroskopisches PbS (gestrichelte Linie bei 0,41 eV), (vgl. 3.4). Die blauen Dreiecke wurden über die Brus Formel durch Mona Nagel bestimmt.<sup>35</sup> Tisdale et al. ermittelten für Partikeldurchmesser zwischen einem und zehn Nanometer (schwarze Punkte) einen mathematischen Fit anhand der Ergebnisse aus TEM- und SAXS-Analysen.<sup>52</sup> Die roten Quadrate stellen eigens ermittelte Bandlückenenergien aus gemessenen Absorptionsmaxima und TEM-Auszählungen dar. Die Werte passen sehr gut mit den Ergebnissen der anderen Arbeiten überein und zeigen erneut die Qualität der mittels Reaktor hergestellten Proben.

Zusätzlich zu den elektronenmikroskopischen Aufnahmen konnten von den Partikeln Elementanalysen erstellt werden. In Anhang (9.1.2) sind exemplarisch die EDX-Messungen zweier PbS-Proben dargestellt. Das Emissionsmaximum lag bei 1050 nm sowie 1535 nm. Für die kleineren Partikel wurde ein Atomanteil von 72% Blei und 28% Schwefel bestimmt, für die Partikel mit dem größeren Durchmesser 66% Blei und 34% Schwefel. Nach Moreels et al. kann bei der Synthese von PbS eine bleireiche Oberfläche nachgewiesen werden.<sup>63</sup> Diese

Erkenntnisse decken sich mit den Ergebnissen aus der EDX-Messung, da kleinere Partikel eine im Verhältnis größere Oberfläche besitzen und sich somit das Pb-zu-S-Verhältnis zum Blei hin verschiebt.

### **4.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aus Reaktor II**

Durch die Erweiterung des bestehenden Reaktors um eine zusätzliche Mischkammer konnte die Wachstumsstrecke der Nanopartikel vergrößert werden. Die Temperierung der Mischkammern über maßgefertigte Heizmanschetten führte zu einer direkteren Wärmeübertragung und der Möglichkeit Temperaturänderungen schneller anzupassen.

Der Umbau des Reaktors auf kontinuierliche Pumpensysteme hatte ebenfalls mehrere Vorteile gegenüber den ursprünglichen halbkontinuierlichen Spritzenpumpen. Zum einen konnten Verstopfungen der Mischkammer vermieden werden, was den Reinigungsaufwand enorm minimierte. Zum anderen lässt sich die Fördermenge durch kontinuierliche Pumpen mit höheren Flussraten zeitlich verkürzen und die Minimierung an Ablagerungen lässt die Produktion größerer Mengen an Nanopartikeln mit konstant hoher Qualität zu.

Der Partikeldurchmesser lässt sich durch Variation von Temperatur, Flussgeschwindigkeit sowie gezielte Zugabe an Essigsäure zur Bleistammlösung einstellen. Damit können Quantenpunkte mit einem einstellbaren Emissionsmaximum, einer schmalen Größenverteilung und guter Photolumineszenzintensität im nahen Infrarotbereich erhalten werden.

Auf Basis der untersuchten Parameter ist somit die Produktion von 10 g PbS-Nanopartikeln in einem Förderzeitraum von einer Stunde möglich.

## **4.4 Stabilität und optimierte Aufarbeitung von PbS-Nanopartikeln**

Zu den Anforderungen qualitativ hochwertige Partikel für technische Anwendungen gehört als weiteres Kriterium deren Lagerstabilität. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Emission und Absorption von Proben verschiedener Größe in regelmäßigen Zeitabschnitten vermessen. Über eine Verschiebung der Maxima und Veränderungen im Verlauf der Messkurven lassen sich Rückschlüsse auf die Stabilität der Partikel ziehen. Anhand der erhaltenen Ergebnisse wurden sowohl die Art der Aufarbeitung als auch die Lagerbedingungen optimiert. Das Ziel war eine konstante Probenqualität über einen Zeitraum von mindestens einem Jahr

gewährleisten zu können. Hierbei ist die richtige Anzahl an Aufarbeitungsschritten der PbS-Nanopartikelchargen von entscheidender Bedeutung.

Direkt nach der Synthese liegen die Nanopartikel mit ihrer organischen Ligandenhülle in der Reaktionslösung aus Lösungsmitteln und überschüssigen Edukten vor. Durch die Verwendung von Fällungsmitteln werden diese überschüssigen Materialien von den stabilisierten Nanopartikeln als eigentlichem Produkt abgetrennt, welches dadurch aufgereinigt und im Anschluss erneut in einem organischen Lösungsmittel dispergiert wird. Wichtig ist, das richtige Verhältnis von Organik zu Anorganik zu ermitteln. Die organische Ligandenhülle sollte möglichst geschlossen die Partikeloberfläche abschirmen um eine Agglomeration der Partikel zu verhindern. Ein großer Überschuss an freiem organischem Material würde auf der anderen Seite die Verarbeitung der Partikel, beispielsweise in einer Solarzelle, stören, da dadurch Ladungsträger abgefangen werden könnten.<sup>57</sup>

Über die Thermogravimetrische Analyse lässt sich der organische Massenanteil im Vergleich zur anorganischen Masse bestimmen.

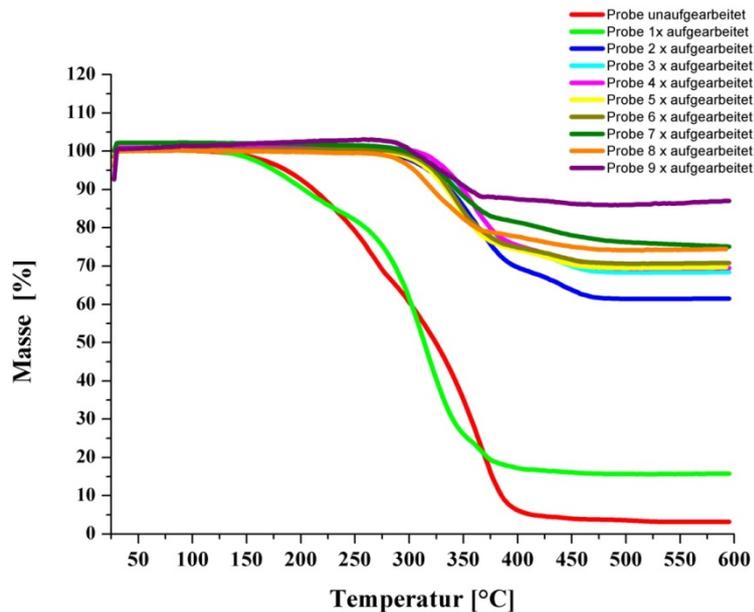


Abbildung 52: Thermogravimetrische Analyse von Ölsäure stabilisierten PbS-Nanopartikeln nach unterschiedlichen Aufarbeitungsschritten

Abbildung 52 zeigt die thermogravimetrische Analyse einer PbS-Probe mit einem Partikeldurchmesser von 3.3 nm. Nach jedem Aufarbeitungsschritt wurde von der Probe eine TG-Messung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Zur Vergleichbarkeit wurde immer das gleiche Probenvolumen vermessen. Die rote Messkurve

zeigt den Verlauf der TG-Messung für eine Lösung direkt nach Synthese mittels Flussreaktor. Der Anteil an anorganischem Material liegt bei nur 3%, was auf das Vorhandensein der Lösungsmittelreste und nicht reagierter Ausgangsmaterialien aus der Synthese zurückzuführen ist. Nach einem Aufarbeitungsschritt (grüne Kurve), also der Zugabe von Fällungsmittel, Zentrifugieren und erneuter Aufnahme des Bodensatzes in Toluol, (vgl. Kapitel 7.1.6) ist der Anteil an organischen Verunreinigungen mit 85% immer noch sehr hoch. Auch setzt der Masseverlust bei diesen beiden Proben weit vor dem der mehrfach aufgearbeiteten Proben ein. Dies deutet darauf hin, dass es sich dabei um organisches Material mit einem niedrigeren Siedepunkt als der des Liganden Ölsäure handelt. Gut zu erklären wäre dieser früh einsetzende Masseverlust durch Diphenylether aus der Bleistammlösung.

**Tabelle 10: Messergebnisse TGA für unterschiedliche Aufarbeitungsschritte**

| Aufarbeitungs-<br>schritt | Gesamtmasse<br>[mg] | Anorganik<br>[%] | Organik<br>[%] |
|---------------------------|---------------------|------------------|----------------|
| 0                         | 123.6               | 3                | 97             |
| 1                         | 37.5                | 16               | 84             |
| 2                         | 11.5                | 62               | 38             |
| 3                         | 8.7                 | 68               | 32             |
| 4                         | 8.1                 | 69               | 31             |
| 5                         | 6.4                 | 71               | 29             |
| 6                         | 4.6                 | 72               | 28             |
| 7                         | 3.3                 | 75               | 25             |
| 8                         | 1.7                 | 78               | 22             |
| 9                         | 0.5                 | 88               | 12             |

Nach zwei Aufarbeitungsschritten besteht die Probe aus 62% anorganischer und 38% organischer Masse. Auch nach weiteren Aufarbeitungszyklen ändert sich dieses Verhältnis nur noch vergleichsweise wenig. Der Massenverlust setzt für alle folgenden Proben bei etwa 300°C ein und kann damit TOP (Siedebereich 284-291°C) und Ölsäure (Siedepunkt 360°C), als auf der Oberfläche der PbS-Nanopartikel gebundenen Liganden, zugeordnet werden. Weiterhin wurde beobachtet, dass mit weiteren Aufarbeitungsschritten die Gesamtmasse der Proben zwar weiter abnimmt, gleichzeitig der Überstand nach jeder Fällung/Zentrifugation bräunlich ist. Es ist also nicht mehr möglich, allein die Liganden von der Oberfläche zu waschen, vielmehr verbleiben Partikel in Lösung. Der Niederschlag lässt sich nur noch

schlecht lösen und zeigt metallischen Glanz. Unter diesen Bedingungen erfolgt offenbar Aggregation und Koaleszenz zu Bulkmaterial.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit zweifachem Aufreinigen der Großteil der in Lösung befindlichen organischen Liganden, sowie nicht reagierte Ausgangsverbindungen unter Erhalt der kolloidalen Stabilität abgetrennt werden können. Dieses Vorgehen wurde daher als Standard für alle weiteren Proben angewendet. Weitere Aufarbeitungsschritte erzielen keine weitere Qualitätssteigerung der Proben, vielmehr sind sie zeitaufwendig und gehen mit einem Ausbeuteverlust einher.

In Abbildung 53 sind die Ergebnisse der Thermogravimetrischen Analysen von Ölsäure-stabilisierten PbS-Nanopartikeln mit Partikeldurchmessern von 3 bis 8 nm dargestellt. Alle Proben wurden nach der Synthese zweimal aufgearbeitet. Aufgetragen wurde der anorganische Anteil der Proben in Prozent gegenüber dem Partikeldurchmesser.

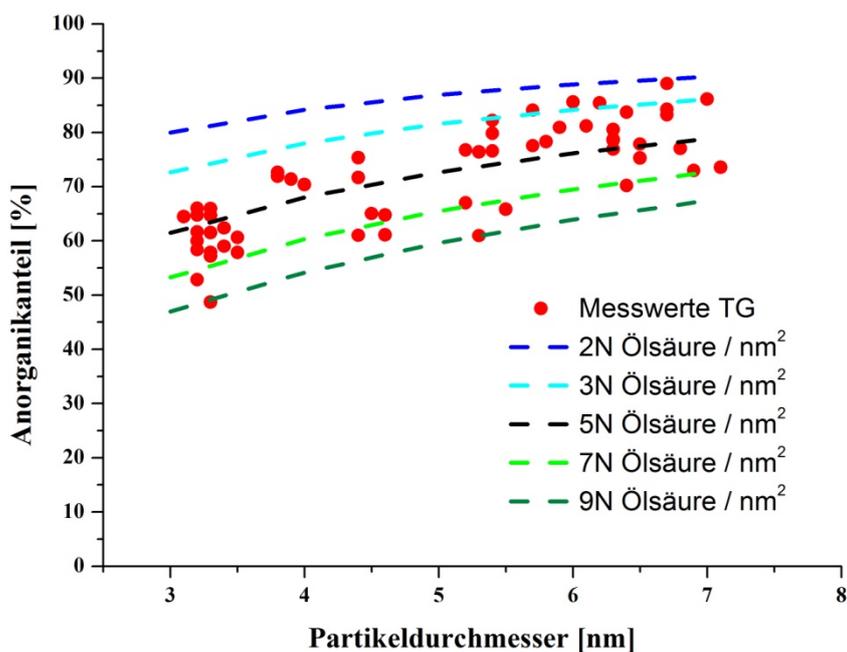


Abbildung 53: Thermogravimetrische Analyse verschiedener PbS-Nanopartikelgrößen

Die erhalten Messwerte können mit Berechnungen zur möglichen Belegung von Ölsäuremolekülen auf der Partikeloberfläche verglichen werden. Hierfür wurde der Anorganikanteil von PbS-Nanopartikeln mit Partikeldurchmessern von 3 bis 8 nm für unterschiedliche Anzahlen an Ölsäuremolekülen pro Fläche berechnet. Die entsprechenden

Berechnungen befinden sich im Anhang in Kapitel 10.1.4. Die erhaltenen Ergebnisse sind als gestrichelte Kurven ebenfalls in der Abbildung 53 dargestellt. Die Messwerte der thermogravimetrischen Analyse streuen zwar, lassen sich jedoch mit dem Verlauf der Kurve für fünf Moleküle Ölsäure pro Quadratnanometer Partikel gut beschreiben. In der Literatur wird der Platzbedarf eines Ölsäuremoleküls auf einer Oberfläche mit  $0.2 \text{ nm}^2$  angegeben.<sup>65</sup> Dieser Wert bestätigt die hier ermittelten Ergebnisse. Dreyer et al. hingegen konnten für Eisenoxidnanopartikel mit einem Durchmesser von 17 nm eine Bedeckung von lediglich 2 Molekülen pro  $\text{nm}^2$  an der Oberfläche ermitteln.<sup>64</sup> Die Unterschiede lassen sich auf unterschiedliche Bindungsaffinitäten der Systeme zurückführen.

Neben der Art der Aufarbeitung kann die Lagerung die Eigenschaften, wie z.B. die Stabilität, von Halbleiternanopartikeln entscheidend beeinflussen. Hauptsächlich Grund für Veränderungen ist der Einfluss von Sauerstoff an der Oberfläche der Nanomaterialien.<sup>52,66</sup> Um den Einfluss von Sauerstoff auf die Stabilität der Partikel zu untersuchen, wurde eine 500 mg PbS-Probe direkt nach der Synthese auf drei unterschiedliche Weisen aufgearbeitet. Das Emissions- und Absorptionsverhalten dieser Proben wurde ein Jahr lang aufgezeichnet.

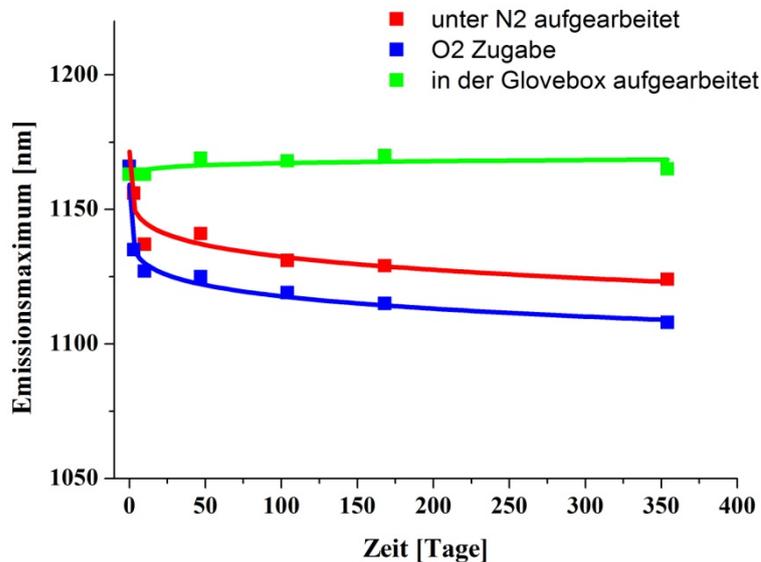


Abbildung 54: zeitliches Verhalten der Emission von PbS mit unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden

Die PbS-Proben wurden am Tag der Synthese zweimal gefällt und im Anschluss in jeweils derselben Konzentration in wasserfreiem Toluol dispergiert. Abbildung 54 zeigt die Emissionsmaxima der drei unterschiedlich aufgearbeiteten Proben, die zusätzlich mit den

jeweiligen FWHM-Werten auch in Tabelle 11 zusammengefasst sind. Ein Drittel der Probe (rot gekennzeichnet) wurde unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom aufgearbeitet, um den Einfluss von Luftsauerstoff auf die Partikel zu minimieren. Die zweite Probe (blau) wurde ohne eine Schutzgasatmosphäre aufgearbeitet. Zusätzlich wurden 20 ml reiner Sauerstoff in die Dispersion injiziert. Bei Probe 3 (grün) wurde nach der zweiten Fällung der Überstand verworfen, der erhaltene Niederschlag in die Glovebox eingeschleust und dort in wasserfreies Toluol dispergiert. Die Lagerung der Proben erfolgte in der Glovebox.

**Tabelle 11: zeitliches Verhalten der Emission von PbS mit unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden**

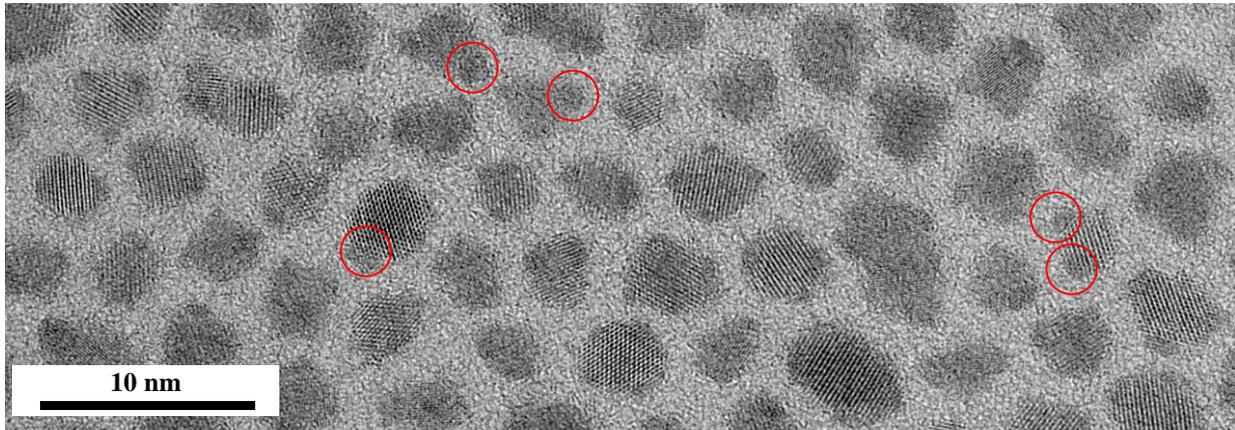
|                | (unter N <sub>2</sub> aufgearbeitet) |              | (O <sub>2</sub> -Zugabe)  |              | (in Glovebox aufgearbeitet) |              |
|----------------|--------------------------------------|--------------|---------------------------|--------------|-----------------------------|--------------|
| Zeit<br>[Tage] | Em <sub>max</sub><br>[nm]            | FWHM<br>[nm] | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[nm] | Em <sub>max</sub><br>[nm]   | FWHM<br>[nm] |
| 0              | 1166                                 | 173          | 1166                      | 174          | 1163                        | 172          |
| 3              | 1156                                 | 171          | 1135                      | 161          | 1163                        | 176          |
| 10             | 1137                                 | 170          | 1127                      | 160          | 1162                        | 178          |
| 47             | 1141                                 | 170          | 1125                      | 157          | 1169                        | 179          |
| 104            | 1131                                 | 169          | 1119                      | 157          | 1168                        | 184          |
| 168            | 1129                                 | 166          | 1115                      | 158          | 1170                        | 183          |
| 354            | 1124                                 | 171          | 1108                      | 160          | 1165                        | 194          |

Am Tag der Synthese waren die Emissionsmaxima sowie die Breite der Messkurven aller Proben identisch. Bereits drei Tage später ließ sich bei der unter Stickstoffstrom aufgearbeiteten Probe eine leichte Verschiebung des Emissionsmaximums zu kleineren Wellenlängen hin erkennen. Bei der Probe mit zugegebenem Sauerstoff betrug die Verschiebung ins Blaue 31 nm (0.03 eV). Zudem war der FWHM der Emissionskurve 13 nm geringer. Das Emissionsmaximum der in der Glovebox aufgearbeiteten Probe blieb konstant, der FWHM-Wert verbreiterte sich um wenige Nanometer.

Diese Trends setzten sich über das Jahr fort. Das Emissionsmaximum der unter Stickstoffstrom aufgearbeiteten PbS-Partikel verschob sich um 42 nm ins Blaue (0.04 eV), etwas weniger als die Partikel, denen Sauerstoff zugegeben wurden. Hier entstand eine Verschiebung von 58 nm (0.05 eV).

Somit scheint klar, dass der Luftsauerstoff mit der Oberfläche des Bleisulfids reagiert. Dies geht einher mit einer Verkleinerung des kristallinen Bereichs, sowie der Ausbildung amorpher

Bereiche. Abbildung 55 zeigt eine HR-TEM-Aufnahme einer Bleisulfidprobe, die Sauerstoff ausgesetzt wurde. An der Oberfläche der Partikel lassen sich diese Bereiche erkennen.



**Abbildung 55: HR-TEM Aufnahme von PbS-Nanopartikeln, die unter Sauerstoffatmosphäre aufgearbeitet wurde**

Die Halbwertsbreite der unter Stickstoffstrom aufgearbeiteten Probe bleibt konstant und die Halbwertsbreite der Probe, die mit Sauerstoff versetzt wurde verringert sich um etwa 10%. Die Stabilität der Partikel ist somit nicht gewährleistet.

Choi untersuchte die Stabilität von PbS-Nanopartikeln mit Durchmessern zwischen 2.5 und 7.2 nm Durchmesser über einen Zeitraum von 12 Wochen und stellte Blauverschiebungen von bis zu 100 nm bei Partikeln über 4 nm fest.<sup>67</sup> Sargent et al beschreiben den Einfluss von Sauerstoff auf PbS unterschiedlicher Größe. Durch Oxidationsreaktionen der Oberfläche werden bei kleinen Partikeldurchmesser (ca. 3 nm) Bleisulfite ( $\text{PbSO}_3$ ) gebildet, bei größeren Partikeln (ca. 7 nm) können vermehrt Bleisulfate ( $\text{PbSO}_4$ ) nachgewiesen werden. Das Absorptionsmaximum der großen Nanopartikel verschob sich unter Umgebungsbedingungen um 150 nm zu kürzeren Wellenlängen. Durch die Umwandlung zu den Sulfiten bzw. Sulfaten wird der kristalline PbS-Anteil reduziert. Die Oberflächenveränderungen haben zudem Auswirkungen auf die spätere Performance der Partikel in daraus hergestellten Solarzellen. Große, sulfathaltige Nanopartikel besitzen tiefe Fallenstellen und es kommt vermehrt zu einer unerwünschten Rekombination der Ladungsträger, sodass die Zellen nicht bzw. deutlich schlechter funktionieren. Werden kleine, sulfithaltige Partikel verwendet, resultieren flache Fallenstellen, man erhält Zellen mit einer guten Performance.<sup>66</sup>

Wurde PbS in der Glovebox aufgearbeitet, blieb das Emissionsmaximum der aufgearbeiteten Partikel über den gesamten Messzeitraum von einem Jahr konstant. Allerdings ließ sich hier eine Verbreiterung des Emissionssignals von circa 10% beobachten. Die Ergebnisse lassen

darauf schließen, dass eine geringe Menge an Sauerstoffeinfluss sogar notwendig erscheint, um durch eine sehr leichte Passivierung der Oberfläche Veränderungen der Partikel über die Zeit zu minimieren, die sich in stabilen Halbwertsbreiten über die Zeit widerspiegeln.

Um die Stabilität der Partikel über einen möglichst langen Zeitraum zu erhalten, wurden auch Art, Anzahl und zeitliche Abfolge der Aufarbeitungsschritte sowie die Reinheit des Lösungsmittels variiert. Außerdem wurden unterschiedlich lichtdurchlässige Vorratsgefäße und der Einfluss der Lagerungsatmosphäre geprüft. Aus den Untersuchungen resultierte ein optimiertes Aufarbeitungs- und Lagerungsverfahren, nachdem die Probe in ein mit Argon geflutetes Probengefäß aufgefangen wurde. Der erste Aufarbeitungsschritt erfolgte direkt am Tag der Synthese. Die Partikel wurden nach der Fällung in wenig organischem Lösungsmittel dispergiert und über Nacht in einer Braunglasflasche gelagert. Der zweite Fällungsvorgang erfolgte einen Tag später. Der erhaltene Niederschlag wurde in die Glovebox eingeschleust und dort in Braunglasflaschen in wasserfreiem Toluol gelagert. Das genaue Verfahren ist unter Kapitel 7.1.6 des experimentellen Teils beschrieben. Durch diese Prozedur konnte die Stabilität der PbS-Nanopartikel-Lösung so weit erhöht werden, dass selbst nach zwölf Monaten keine signifikante Veränderung nachzuweisen ist.

### **4.4.1 Ergebnisse aus optimierter Aufarbeitung von PbS-Nanopartikeln**

Abbildung 56 zeigt gemessene Emissionsmaxima von vier PbS-Proben unterschiedlicher Größe über einen Zeitraum von 12 Monaten. Die Proben enthielten jeweils 5 g anorganische Masse in 250 ml Toluol und wurden nach dem optimierten Verfahren aufgearbeitet und gelagert. Eine Übersicht der gemessenen Emissionsmaxima sowie die jeweiligen Halbwertsbreiten sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die Gesamtdaten der optischen Spektroskopie sind in Kapitel 10.1.3 zu finden.

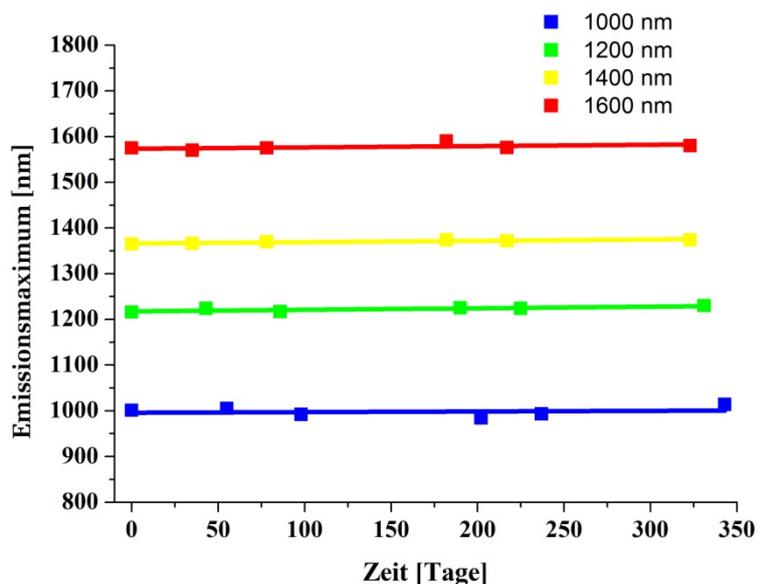


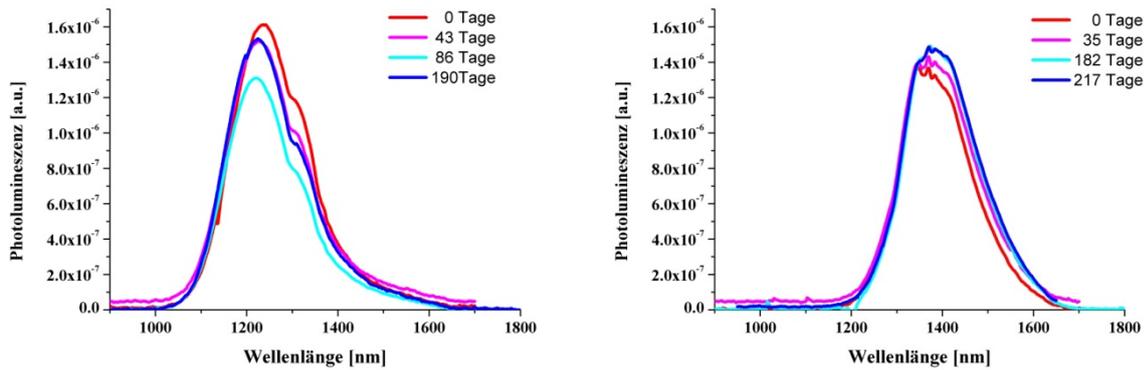
Abbildung 56: zeitliches Verhalten der Emission von PbS

Die Messungen ergeben eine sehr gute Stabilität von PbS über einen Zeitraum von 12 Monaten. Unabhängig vom Partikeldurchmesser ist bei keiner Probe in diesem Zeitraum eine Verschiebung des Emissionsmaximums zu erkennen, der die Messungenauigkeit des Spektrometers übersteigt. Die Halbwertsbreiten bleiben ebenfalls über den gesamten Zeitraum unverändert. Zudem liegen die FWHM-Werte im Durchschnitt 15% unter den in Kapitel 4 festgelegten Qualitätsstandards.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Emissionsmessungen von PbS über 12 Monate

| Zeit<br>[Monate] | 1000 nm                   |              | 1200 nm                   |              | 1400 nm                   |              | 1600 nm                   |              |
|------------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|---------------------------|--------------|
|                  | Em <sub>max</sub><br>[nm] | FWHM<br>[eV] |
| 0                | 1001                      | 0.19         | 1216                      | 0.15         | 1365                      | 0.13         | 1575                      | 0.08         |
| 2                | 1005                      | 0.21         | 1224                      | 0.15         | 1366                      | 0.13         | 1570                      | n.b.         |
| 3                | 992                       | 0.20         | 1217                      | 0.15         | 1370                      | 0.12         | 1575                      | n.b.         |
| 8                | 995                       | 0.22         | 1224                      | 0.15         | 1372                      | 0.12         | 1576                      | n.b.         |
| 12               | 1014                      | 0.20         | 1230                      | 0.15         | 1374                      | 0.13         | 1580                      | n.b.         |

Neben der Stabilität des Emissionssignals hinsichtlich Lage und Form ist die Untersuchung der Signalintensität ebenfalls essentiell und gibt weiteren Aufschluss über die Qualität lumineszenter Nanopartikel.



**Abbildung 57: Verhalten der Emissionsintensität von PbS mit der Zeit: links für eine Probe mit einem Emissionsmaximum von 1200 nm, recht für eine Probe mit einem Emissionsmaximum von 1400 nm**

Beispielhaft wurden dafür die Emissionssignale der Partikel mit einem Emissionsmaximum von 1200 und 1400 nm aus Kapitel 4.4.1 über einen Zeitraum von circa 200 Tagen untersucht. Die Emissionskurven sind in Abbildung 57 dargestellt. Die Konzentration an Partikeln war konstant, Schwankungen der Lampenintensität wurden softwareseitig kompensiert. Die Emissionssignale der Partikel auf der linken Seite der obigen Abbildung zeigen leichte Schwankungen in der Intensität des Signals. Die höchste Intensität wird direkt nach der Synthese gemessen. Das Signal nach 43 Tagen weist eine leicht geringere Intensität (5%) auf. Nach 86 Tagen ist die Intensität noch etwas weiter gesunken. Da das Messsignal nach 190 Tagen jedoch nahezu identisch mit dem nach 43 Tagen ist, sind die gemessenen Schwankungen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Pipettier- und Messungenauigkeiten zurückzuführen. Die Intensität der Emission kann über den gesamten Messzeitraum als konstant bezeichnet werden.

Die Messergebnisse auf der rechten Seite der Abbildung zeigen ein ähnliches Ergebnis. Hier kann von der ersten Messung bis zu der nach 182 Tagen ein minimaler Anstieg der Emissionsintensität von 7% beobachtet werden, nach 217 Tagen ist das Signal deckungsgleich mit dem vorherigen.

Hatami et al. beschreiben eine Zunahme der Quantenausbeute für PbS von 25% direkt nach der Synthese auf 45% nach 300 Tagen. Allerdings erfolgte in diesem Fall die Lagerung der Partikel unter Umgebungsbedingungen und einer gleichzeitigen Verschiebung des Emissionssignals von 1370 nm um ca. 100 nm zu kürzeren Wellenlängen hin.<sup>25</sup>

#### 4.4.2 Messung der Quantenausbeuten von PbS

Aufgrund ihrer guten Photostabilität lassen sich Bleisulfid-Nanopartikel für Anwendungen im NIR- und IR-Bereich einsetzen. Die Nutzung der Fluoreszenz von organischen Farbstoffen, wie IR-26 oder IR-125 ist wegen ihrer geringen Lebensdauer und sehr geringen Quantenausbeuten problematisch.<sup>35</sup>

Die Bestimmung der Quantenausbeute erfolgt gegen einen Referenzfarbstoff Rhodamin R6G nach der Schnittpunktmethode (siehe Kapitel 7.2.1.1) mit einer Anregungswellenlänge von 530 nm.

In Tabelle 13 sind die Ergebnisse für die Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten für Bleisulfid-Nanopartikel zusammengestellt.

**Tabelle 13: Bestimmung der Quantenausbeuten für PbS-Nanopartikel**

| Probe              | $E_{m_{max}}$<br>[nm] | FWHM<br>[nm] | Quantenausbeute<br>[%] |
|--------------------|-----------------------|--------------|------------------------|
| <b>Rhodamin 6G</b> | 552                   | 32           | 96                     |
| <b>PbS</b>         | 1018                  | 162          | 38                     |
| <b>PbS</b>         | 1050                  | 165          | 28                     |
| <b>PbS</b>         | 1231                  | 191          | 21                     |
| <b>PbS</b>         | 1390                  | 204          | 18                     |

Die Ergebnisse zeigen für Partikel mit einem Emissionsmaximum bei 1018 nm eine Quantenausbeute von 38%. Diese Werte werden auch in der Literatur gefunden.<sup>25,27</sup> Mit steigender Partikelgröße nimmt die Quantenausbeute kontinuierlich ab. Dies lässt sich zum einen durch eine größere Oberfläche und eine ansteigende Zahl an Defekten pro Partikel erklären. Zum anderen nähert sich das Verhalten von Partikeln mit steigendem Radius dem des Bulkmaterials an, wodurch ebenfalls eine Abnahme der Fluoreszenzquantenausbeute entsteht.

##### 4.4.2.1 Temperaturstabilität

In diesem Abschnitt wird die Temperaturstabilität der PbS-Nanopartikel betrachtet. Dazu wurde die Emission einer PbS-Probe in einer Tetrachlorethylendispersion zwischen 298.15 K (Raumtemperatur) und 363 K gemessen. Die verwendete Quarzküvette wurde dazu in einem Heizblock temperiert. Höhere Temperaturen waren aufgrund des Siedepunkts des

Lösungsmittels (394 K) und damit verbundenen Konzentrationsänderungen der Messlösung nicht möglich.

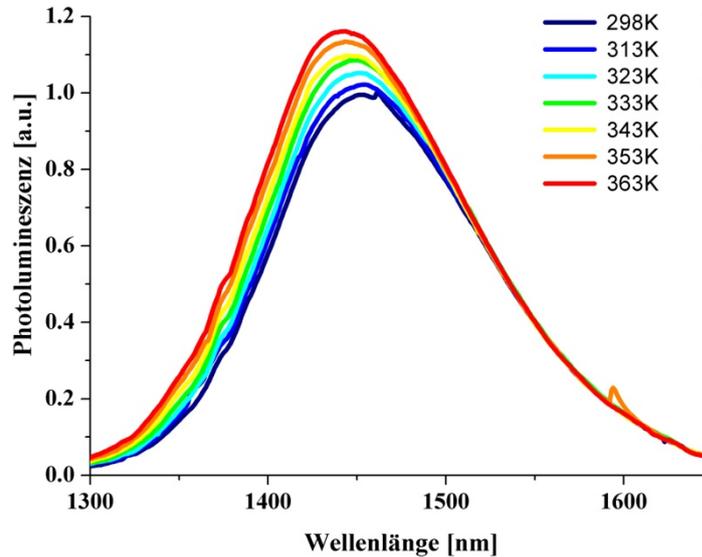


Abbildung 58: Emissionsmessung von PbS in Abhängigkeit zur Temperatur

Die Emissionsspektren der gemessenen Probe sind in Abbildung 58 dargestellt sowie in Tabelle 14 zusammengefasst. Die erste Messung erfolgte bei Raumtemperatur (dunkelblauer Graph). Die Temperatur wurde dann jeweils um 10 K bis zum Maximum von 363 K erhöht und die Probe erneut gemessen. Ebenso erfolgte eine Messung beim Abkühlvorgang. Der gesamte Vorgang wurde schließlich mehrere Male wiederholt ohne dass Änderungen festzustellen waren.

Tabelle 14: Emissionsmessung von PbS bei unterschiedlichen Temperaturen

| Temperatur<br>[K] | $E_{m,max}$<br>[nm] | FWHM<br>[nm] | Intensität<br>[normiert] |
|-------------------|---------------------|--------------|--------------------------|
| 298               | 1457                | 142          | 1.00                     |
| 313               | 1453                | 144          | 1.02                     |
| 323               | 1452                | 143          | 1.05                     |
| 333               | 1448                | 143          | 1.09                     |
| 343               | 1445                | 144          | 1.10                     |
| 343               | 1443                | 144          | 1.13                     |
| 363               | 1443                | 144          | 1.16                     |

Das Maximum des Emissionssignals verschob sich durch Erwärmen auf 363 K um 14 nm in den kürzeren Wellenlängenbereich. Die Halbwertsbreite des Signals blieb dabei konstant, allerdings konnte gleichzeitig eine leichte Zunahme der Signalintensität um 15% beobachtet werden.

Mit einem weiteren Versuchslauf am Emissionsspektrometer wurde das Emissionsverhalten von PbS-Nanopartikeln bei tiefen Temperaturen untersucht. Dazu wurde die gleiche Probe aus der vorherigen Temperaturmessung mittels Rotationsbeschichtungsverfahren auf einen Quarzglasträger präpariert. Die Emission des erhaltenen Probenfilms wurde in einem Temperaturbereich von 90 K bis 375 K vermessen. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 59 dargestellt. Die Spektren wurden auf das Signal höherer Ordnung der Anregungswellenlänge (822 nm) normiert.

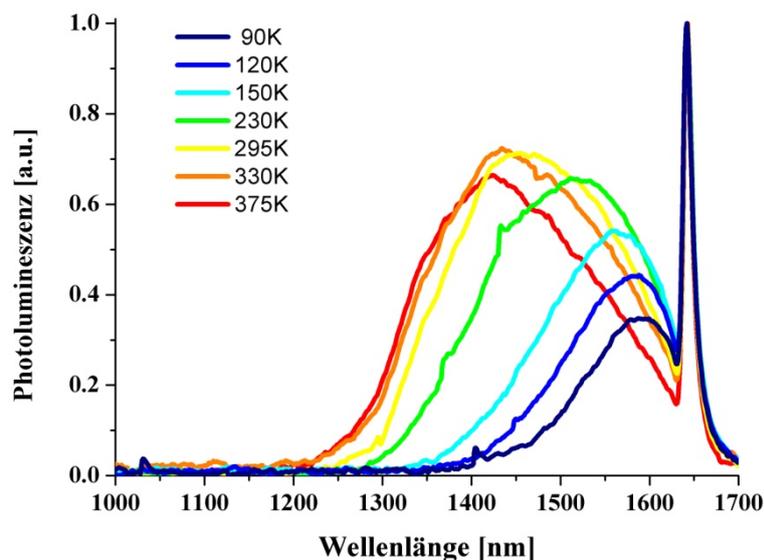


Abbildung 59: Tiefertemperatur-Emissionsmessung von PbS-Nanopartikeln

Bei Raumtemperatur (gelbe Kurve) lag das Emissionsmaximum des Bleisulfids bei 1450 nm. Das Spektrum unterscheidet sich sowohl in der Lage als auch in der Form von einer klassischen Messung einer Nanopartikelprobe in Dispersion. Das Maximum des Signals ist um wenige Nanometer zu höheren Wellenlängen hin verschoben, die Halbwertsbreite ist zudem größer. Dies kann sowohl durch das Vermessen einer trockenen Filmprobe, als auch durch den geänderten Versuchsaufbau resultieren. Beispielsweise ist durch die Einbettung der Partikel in einen Film die Brownsche Molekularbewegung unterbunden, was eine

Verbreiterung des FWHMs zur Folge hat.<sup>68</sup>

Durch Aufheizen der Messkammer auf 375 K verschob sich das Emissionssignal der Probe wie in dem vorherig beschriebenen Versuchsaufbau (Abbildung 57) in den kürzerwelligen Bereich. Eine Zunahme der Emissionsintensität lässt sich hier nicht bestätigen. Die Intensität bei 330 K ist leicht erhöht, das Signal bei 375 K liegt niedriger. Da der Kurvenverlauf in diesem Fall jedoch zusätzlich etwas abweicht, könnte es sich auch um einen systematischen Messfehler handeln.

Durch Herunterkühlen der Messkammer ließ sich das Emissionssignal von 1450 nm bei Raumtemperatur zu 1600 nm bei 90 K hin verschieben. Dabei verringert sich die Signalintensität um die Hälfte. Die ansonsten kontinuierliche Abnahme der Signalintensität spricht stark für einen Messfehler der bei 330 und 375 K vermessenen Probe.

Die Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Temperatur wurde von Varshni empirisch beschrieben. Die Erwärmung eines Festkörpers führt zu thermischer Ausdehnung. Dadurch ändert sich die Gitterkonstante und es erfolgt eine Abstandsänderung von Valenz und Leitungsband. Zusätzlich beeinflussen Elektronen-Phononen-Wechselwirkungen den Abstand der Bandlücke.<sup>69</sup> Für IV-VI Halbleiter gilt die Besonderheit, dass eine Temperatursteigerung zu einem Anstieg der Bandenergie führt, die sich in einer Blauverschiebung der Emission beobachten lässt.  $\frac{dE_g}{dT}$  ergibt für PbS mit einem Durchmesser von 18 nm (entspricht Bulkmaterial) etwa 500  $\mu\text{eV/K}$ . Für 4.5 nm Partikel ist  $\frac{dE_g}{dT}$  um den Faktor 10 kleiner und wird leicht negativ für noch kleinere Partikel.<sup>70,71,72,73</sup> Dies spiegelt sich auch in den gefundenen Werten wieder.

## 4.5 Anwendungsbeispiele für PbS-Nanopartikel

### 4.5.1 Ligandenaustausch von Ölsäure stabilisierten PbS-Nanopartikeln

In Kapitel 3.3.2 wurde die Funktion von Liganden bei dispergierten Nanopartikeln bereits beschrieben. Für eine erfolgreiche Synthese und die Stabilität der Partikel sind oftmals Liganden geeignet, deren Eigenschaften sich für spätere Anwendungen der Partikel als ungünstig erweisen. Die Synthese von PbS-Nanopartikeln mit Ölsäure als Ligandensystem ist gut etabliert und vielfach veröffentlicht.

Für Anwendungen, in denen in Bleisulfidnanopartikeln Ladungsträger generiert werden und transportiert werden sollen, sind Ölsäureliganden problematisch. Sie können den Stromfluss unterbrechen, indem sie Elektronen abfangen.<sup>57</sup>

Ein kleinerer Partikelabstand erleichtert den Elektronenfluss durch geringere Abstände der kristallinen Bereiche und erhöht damit den Füllgrad an Partikeln pro Fläche. Durch die Verwendung bifunktionaler Liganden wie Mercaptopropionsäure oder Alkandithiolen kann zusätzlich eine Netzstruktur ausgebildet werden, um den Ladungsträgerfluss zu verbessern. Die Verwendung kurzer Liganden während der Synthese erreicht keine vergleichbar gute Qualität sowie Stabilität an PbS.

Bei der Herstellung von opto-elektronischen Bauteilen aus PbS-Nanopartikeln werden daher die Liganden häufig direkt auf dem Substrat, während der sukzessiven Schichtherstellung ausgetauscht.

Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass nicht auszuschließen ist, dass der Austausch nur partiell erfolgt und besonders bei dickeren Schichten allein in den oberen Bereichen wirksam ist oder Ölsäure im Substrat verbleiben. Eine chemische Analyse dazu ist nur schwer möglich.<sup>74</sup>



**Abbildung 60: Ölsäure-stabilisierte PbS-Nanopartikel links vor und rechts nach Ligandenaustausch**

Alternativ lassen sich Liganden von Nanopartikeln in Dispersion austauschen. Dabei werden, wie in Abbildung 60 gezeigt, die auszutauschenden Liganden in einem Lösungsmittel, in dem sich die Ursprungspartikel nicht lösen, zu einer Partikeldispersion gegeben. In der linken Abbildung besteht die untere Phase aus einer Lösung die den neuen auszutauschenden Liganden enthält, die obere Phase besteht aus PbS-Nanopartikel in n-Hexan dispergiert. An der Phasengrenze erfolgt der Übergang der Nanopartikel von einer Phase in die andere unter partiellem bis vollständigem Austausch der Liganden auf der Oberfläche der Partikel. Das

rechte Foto zeigt den Übergang der Nanopartikel durch die Schwarzfärbung der unteren Phase. Die obere Phase ist klar geworden. Sie enthält nur noch die Ölsäure in n-Hexan gelöst.

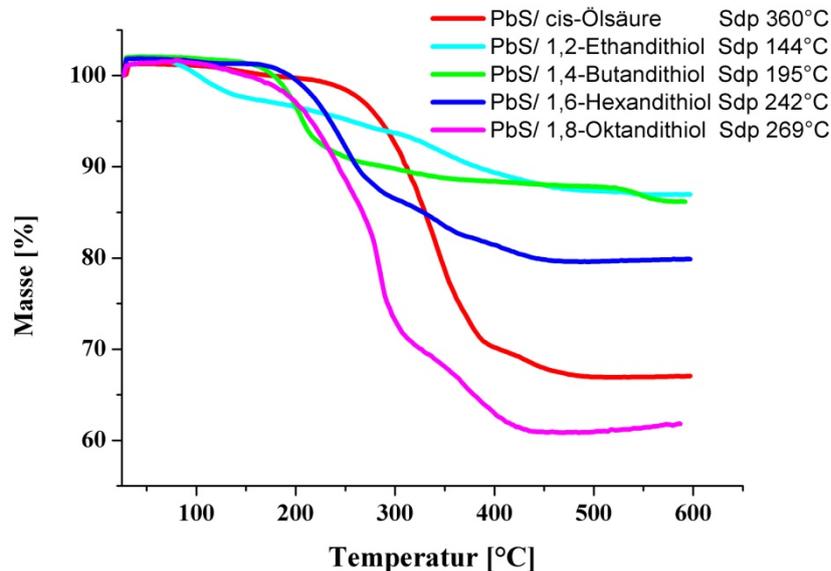


Abbildung 61: Thermogravimetrische Analyse von PbS mit unterschiedlichen Liganden

Abbildung 61 zeigt thermogravimetrische Analysen von PbS-Nanopartikeln (ca. 4 nm Partikeldurchmesser) mit Alkandithiolen unterschiedlicher Kohlenstoffkettenlänge als Ligand. Als Referenz wurde die Probe ebenfalls vor dem Ligandenaustausch vermessen, dargestellt als rote Kurve. Der Siedepunkt von Ölsäure liegt bei 360°C, der Massenverlust setzt deshalb später ein, als bei Proben mit Alkandithiolen. Der Massenanteil an Organik beträgt etwa 30% in der Probe, ein üblicher Wert für Partikel dieser Größe (vgl. Kapitel 9.1.4).

Der Masseverlust der ligandenausgetauschten Proben setzt zuerst für 1,2-Ethandithiol ein (hellblaue Messkurve), da dies den geringsten Siedepunkt besitzt. Die Zersetzung der anderen Alkandithiole beginnt bei etwa 200°. Die Unterschiede der Siedepunkte sind jedoch zu gering um diese eindeutig zuordnen zu können. Sichtbar sind allerdings die Unterschiede in der Masse des organischen Materials in den Proben. Je kleiner die molare Masse des Liganden, desto geringer der Massenverlust. Aus der organischen Gesamtmasse lässt sich zudem schließen, ob es sich bei dem um an der Partikeloberfläche koordinierte Liganden handelt, oder zusätzlich viel ungebundenes Ligandenmaterial in der Dispersion vorhanden ist. Dies wäre in einem ungewöhnlich hohen Massenverlust erkennbar. Einzig die Probe des 1,8-Oktandithiols (magenta-farbene Messkurve) weist einen vergleichsweise hohen Organikanteil auf. Dies ist jedoch auf Aufarbeitung zurückzuführen.

Eine weitere Möglichkeit den Stabilisator der PbS-Nanopartikel zu ändern, ist der Austausch des ursprünglichen Liganden gegen Moleküle mit Perovskitstruktur ( $ABX_3$ ). Ein Vertreter dieser Materialklasse, Methylaminbleihalogenide, wird seit einigen Jahren aufgrund ihrer Absorptionseigenschaften in Solarzellen verwendet. Die Bandlücke lässt sich, abhängig von der Wahl des Halogens,  $I^-$ ,  $Br^-$  oder  $Cl^-$ , einstellen. Der Ladungstransport erstreckt sich über den gesamten Film. Darauf basierende Solarzellen erzielen Wirkungsgrade von bis zu 18%.<sup>75,76</sup>

Etgar und Grätzel veröffentlichten ihre Ergebnisse zu Hybridsolarzellen aus Bleisulfid-Nanopartikeln und  $CH_3NH_3PbI_3$  mit Effizienten von bis zu 7%.<sup>77</sup>

In Anlehnung an die von Dirin et al. beschriebene Methode, wurden Ligandenaustauschversuche an den ölsäurestabilisierten Bleisulfiden mit  $CH_3NH_3PbBr_3$ -Perovskiten vorgenommen.<sup>75</sup> Dabei wurde anstelle des ursprünglichen Liganden eine Perovskitschale aufgewachsen.

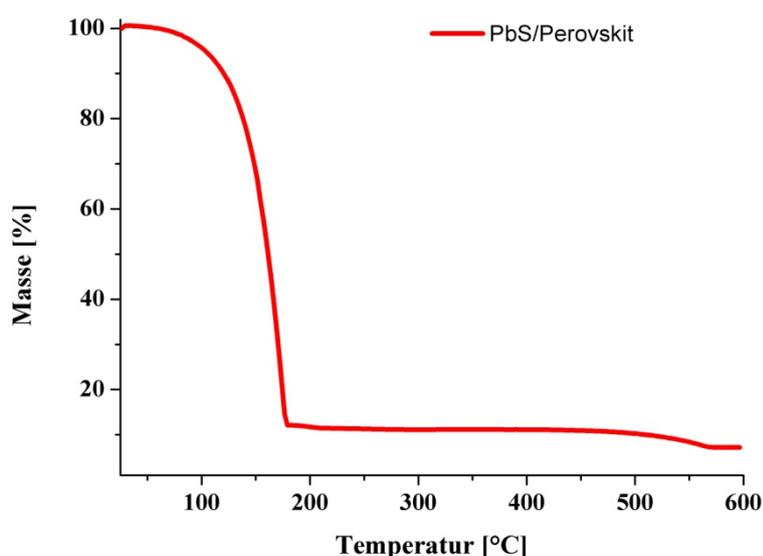


Abbildung 62: Thermogravimetrische Analyse von PbS mit Perovskit

Die Phase in der zuvor die Bleisulfid-Nanopartikel dispergiert war nach Ablauf des Austausches farblos und klar, die Phase in die Perovskitstruktur gelöst war, war schwarz. Das erhaltene Produkt ließ sich nicht mehr in unpolaren organischen Lösungsmitteln dispergieren, dafür lässt es sich hochkonzentriert in Ethanol verarbeiten. Die Probe zeigt nicht mehr den für Ölsäure typischen öligen Glanz oder die buttrige Konsistenz. Abbildung 62 zeigt die thermogravimetrische Analyse. Der Verlauf der Messung stimmt gut mit Literaturwerten für

reine Methylaminbleihalogenide, unter anderem aus der Arbeitsgruppe Grätzel, überein.<sup>78,79</sup> Das Ergebnis lässt also darauf schließen, dass das Aufwachsen einer Perovskitschale erfolgreich war. Allerdings ist der Anteil an Perovskit verglichen mit dem Nanomaterial sehr hoch. Die Verwendung von weniger Perovskitmaterial während der Austauschsynthese führt jedoch, dass Ölsäure stabilisiertes PbS in der unpolaren Phase verblieb. Ist die Perovskitstruktur allerdings sehr groß und nur wenige PbS-Partikel darin verteilt, wird der Elektronenfluss zwischen den Nanopartikeln negativ beeinflussen. Spätere Anwendungen dieser Proben in Röntgendetektoren, die in Kapitel 4.4.3 diskutiert werden, zeigten auch dieselben Messergebnisse wie Detektoren, welche nur Perovskite als aktives Material enthielten.

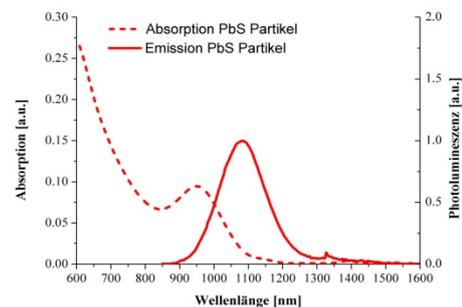
#### 4.5.2 Anwendung von PbS-Nanopartikeln in einer Solarzelle<sup>57,80</sup>

Ein hauptsächlichlicher Vorteil von PbS-Quantenpunkten als Ladungsträgermaterial in Solarzellen ergibt sich aus der Theorie der Mehrfachherzeugung von Exzitonen (multiple exciton generation, MEG), nach der die Absorption eines Photons zur Bildung mehrerer Elektronen-Loch-Paare führt. Dies eröffnet der Forschung die Möglichkeit, Zellen mit höheren Wirkungsgraden herzustellen und zu untersuchen.<sup>81</sup> Bei geeigneter Syntheseroute lassen sich kolloidale Lösungen aus Halbleiternanopartikeln kostengünstiger produzieren als hochreines Silizium. Es werden dünnere Schicht an Absorbermaterial benötigt und die Verarbeitung als druckbare Tinte ist zusätzlich möglich.<sup>82,8,83</sup>

Die physikalischen Grundlagen von QD-Solarzellen sind in der Dissertation von Gräfe beschrieben.<sup>57</sup> In diesem Kapitel wird daher nicht weiter auf die Funktionsweise einer Quantenpunkt-Solarzelle eingegangen. Vielmehr soll hier die Verwendung von PbS-Nanopartikeln aus einer Reaktorsynthese in einem solchen Bauteil betrachtet werden.

Abbildung 63 zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum einer PbS-Probe, die für die Anwendung in einer Solarzelle getestet wurde.

Aufgrund der vergleichsweise simplen Bauweise stellen Solarzellen mit einem Schottky-Übergang eine gute Möglichkeit dar, die opto-elektrischen Eigenschaften der synthetisierten



**Abbildung 63: Absorptions- und Emissionsspektrum von PbS-Partikeln für Solarzellen**

PbS-Nanopartikel zu untersuchen. Bei einem Schottky-Kontakt nutzt man die Trennung von Ladungsträgern zwischen einem Halbleiter und einem Metall.

Die Modellzelle ist sandwichartig aufgebaut. Als Substrat wurde Glassubstrat verwendet, auf dem eine leitfähige Indiumzinnoxid-Schicht (indium tin oxide ITO) abgeschieden wurde. Um diese Oberfläche zu glätten und um den Ladungstransport zu verbessern wurde eine Polyanilin-Schicht (PANI) aufgebracht, und darauf wiederum eine Schicht aus PbS-Nanopartikeln. Als Topelektrode wird Aluminium aufgedampft. Im Rahmen der Arbeit von Gräfe sowie eigenen Versuchsreihen wurden unterschiedliche Partikeldurchmesser sowie Material aus der Kolbensynthese und aus der Reaktorsynthese miteinander verglichen. Ebenso wurde die Verwendung eines Oleylamin-Ölsäuregemisches als Ligand der Nanopartikel in der Anwendung als einer Solarzelle eingesetzt (vgl. Kapitel 3.3.2). Diese Zellen wurden aufgrund von Kurzschlüssen als ungeeignet empfunden.

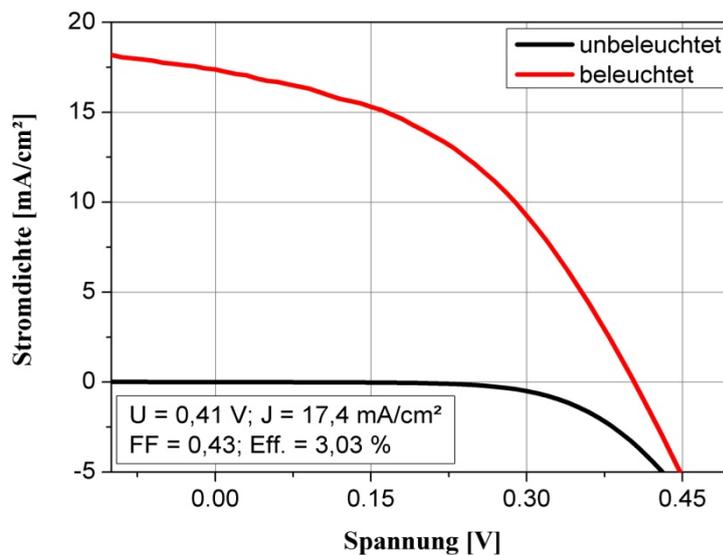


Abbildung 64: Strom-Spannungskennlinie einer Schottky-QD-Solarzelle<sup>57</sup>

Abbildung 64 zeigt eine charakteristische Strom-Spannungskennlinie einer Schottky-Zelle mit PbS-Nanopartikeln aus dem Reaktor als Absorbermaterial. Das Absorptionsmaximum liegt bei 950 nm, dargestellt in Abbildung 63. Dies entspricht einer Bandlücke von 1.3 eV und einem Partikeldurchmesser von etwa 4 nm. Die Partikelgröße eignet sich für Solarzellen dieser Art besonders gut.<sup>84</sup>

Auch hier war die Solarzelle sandwichartig aufgebaut (siehe oben) Die PbS-Nanopartikel wurden durch Rotationsbeschleunigungsverfahren aufgebracht. In diesem Aufbau wurde 1,2-Ethandithiol als Ligand eingesetzt. Der Ligandenaustausch erfolgte nach Aufbringen der Partikel als aktives Material. Als abschließende Elektrode wurde Aluminium aufgedampft.

Die Zelle zeigt eine Effizienz von 3.03%. Die Wirkungsgrade von PbS-basierten Schottky Solarzellen werden in der Literatur mit 1.8 bis 4.6% angegeben.<sup>8,82</sup>

#### 4.5.3 Anwendung von PbS-Nanopartikeln in einer Photodiode<sup>58,85</sup>

Im Rahmen eines vom Bundesforschungsministerium geförderten Projekts (Förderkennzeichen: 13N12380) „hybrid organischer Photodetektoren für die Radiographie“ (HOP-X), wurden die in dieser Dissertation hergestellten Bleisulfid-Nanopartikel in einer Photodiode zur Röntgendetektion getestet. Für die Anwendungen in einem kommerziell erhältlichen Produkt wäre die Produktion großer Mengen an PbS-Nanopartikeln eine Grundvoraussetzung. Erst durch die in dieser Arbeit etablierten und optimierten Syntheseroute, Bleisulfid im kontinuierlichen Fluss herstellen zu können, eröffnet sich überhaupt die Möglichkeit, die Eignung solcher Halbleiternanopartikel für industrielle Anwendungen zu testen. Bleisulfid wird dabei als Szintillator in der Photodiode zur Absorption und Konversion von Röntgenstrahlung verwendet. Das Halbleitermaterial absorbiert Röntgenstrahlung, der Ladungsträgertransport erfolgt über eine organische Matrix in Form von [6,6]-Phenyl-C61-Buttersäuremethylester (PCBM) als Elektronen- und Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) als Lochleiter, dargestellt in Abbildung 65.

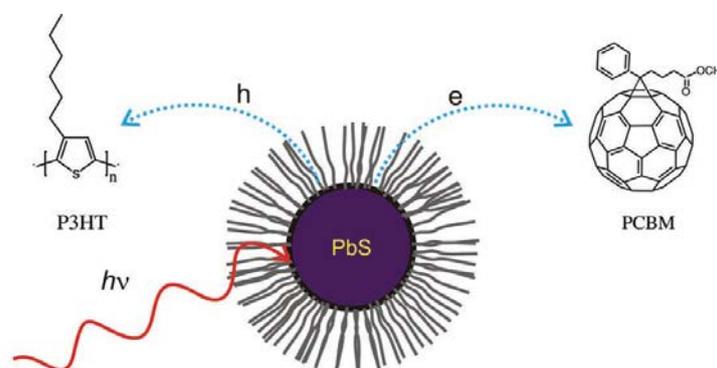
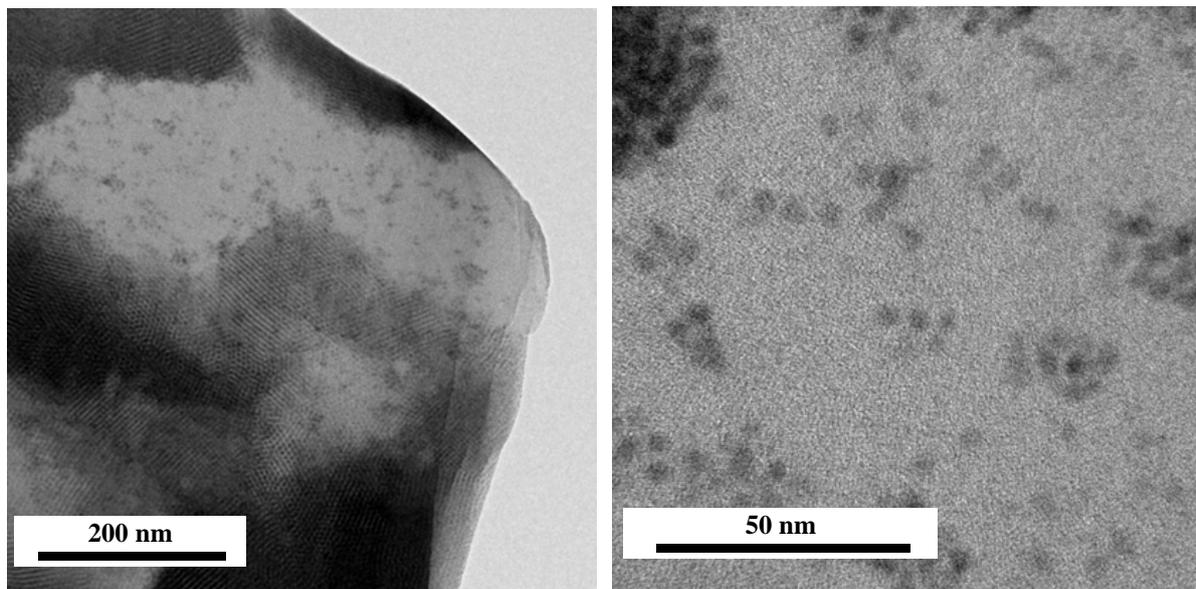


Abbildung 65: Ladungstransport von PbS-Nanopartikel auf Polymermatrix<sup>86</sup>

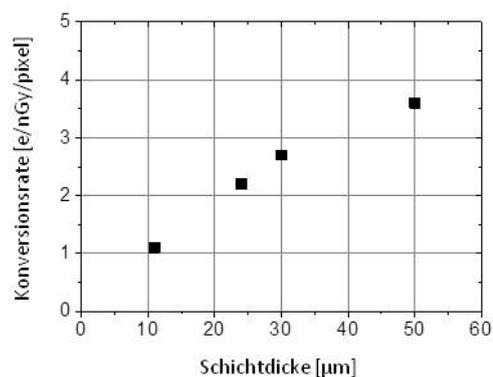
Abbildung 66 zeigt die TEM-Aufnahmen einer Lamelle aus der P3HT-PCBM-Polymermatrix einer Diode mit PbS-Nanopartikeln. Die Lamelle wurde durch einen fokussierten Ionenstrahl am Leibniz-Institut für neue Materialien in Saarbrücken aus dem Bauteil herausgetrennt. Die Aufnahme zeigt kristalline Areale, die der 100-Ebene von P3HT zugeordnet werden können.<sup>87</sup> Die Abbildung auf der rechten Seite zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der linken Aufnahme, in der einzelne Nanopartikel zu erkennen sind. Die Partikel liegen nicht in Agglomeraten sondern relativ gleichmäßig und einzeln verteilt in der Schicht vor.



**Abbildung 66: Aufnahme einer TEM-Lamelle von PbS-Nanopartikeln in einer Polymermatrix links, vergrößerter Ausschnitt rechts**

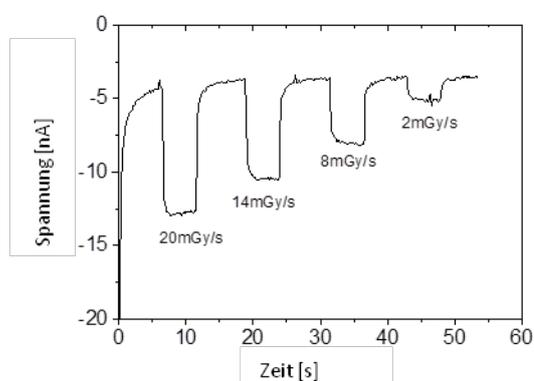
Im Fokus dieser Arbeiten standen die Untersuchungen verschiedener Nanopartikel-durchmesser und Schichtdicken sowie die Auftragsverfahren der Szintillatorschicht durch Herstellung einer Quantenpunkt-enthaltenden Schicht, die anschließend kontaktiert wurde. Da auch in dieser Anwendung die Ölsäure den Ladungsträgertransport negativ beeinflusste, wurden Partikelproben mit unterschiedlichem Anteil an Ölsäurestabilisierung durch Variation der Aufreinigungsschritte untersucht. Ein zu hoher Anteil an Ölsäure in der Probe ergab einen schlecht zu verarbeitenden, schmierigen Probenfilm, der keine elektrische Charakterisierung zuließ. Eine hohe Anzahl an Aufreinigungsschritten ergab teilweise makroskopische Agglomerate, die in der Verarbeitung zu Dioden mit hoher Rauigkeit und einer großen Wahrscheinlichkeit von elektrischen Kurzschlüssen führten. Die besten Ergebnisse wurden mit Proben nach zwei Aufarbeitungsschritten erzielt.

Die Messungen der Dioden erfolgten durch das Institut für „Corporate Technology“ der Siemens AG. In Abbildung 67 ist eine Serie von Proben mit verschiedenen Schichtdicken von 10 bis 50  $\mu\text{m}$  an Absorptionsmaterial dargestellt. Ein Pixel entspricht  $100\mu\text{m}^2$ . Es kann eine signifikante Röntgenkonversionsrate erreicht werden, welche linear mit der Schichtdicke zunimmt.



**Abbildung 67: Röntgenkonversion in Abhängigkeit zur Schichtdicke des Absorptionsmaterials**

Abbildung 68 zeigt die Röntgenantwort einer Probe mit  $40\mu\text{m}$  Schichtdicke. Die jeweilige Dosisleistung des Röntgenimpulses ist in der Grafik genannt. Die Röntgenantwort entspricht einer Konversionsrate von  $33.1 \text{ e/nGy/pixel}$ . Das ist, bezogen auf die Schichtdicke, eine sehr gute Konversionsrate.



**Abbildung 68: Messung von Röntgenimpulsen auf PbS-Photodiode**

Die Prozessierung von Liganden-ausgetauschten PbS-Nanopartikeln wurde während des Forschungsprojektes ebenfalls getestet. Führt die Herstellung mit ölsäurestabilisierten Bleisulfiden zu einer buttrigen Konsistenz, ergaben Proben mit den zweizähligen Liganden 1,2-Ethandithiol oder 1,4-Butandithiol auf der PbS-Oberfläche spröde Schichten, die leicht brachen oder sich vom Substrat ablösten. Aus diesen Erkenntnissen heraus sollen daher zukünftig Dithiole mit sechs bzw. acht Kohlenstoffatomen getestet werden.

---

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Doktorarbeit wurde die erfolgreiche Entwicklung und Erprobung eines Reaktoraufbaus zur kontinuierlichen Synthese von Halbleiternanopartikeln in hoher Qualität und vergleichsweise großer Menge gezeigt.

Die Syntheseroute erlaubt die Darstellung stabiler, sphärischer Bleisulfid-Kerne mit einem einstellbaren Emissionsmaximum im nahen Infrarotbereich zwischen 1000 und 1600 nm mit einer engen Größenverteilung und Quantenausbeuten bis zu 40%.

Mit dem entwickelten System ist eine deutliche Steigerung der Produktionsmenge auf 10 g anorganischem Material pro Stunde möglich. Im Vergleich zu klassischen Kolbenansätzen stellt dies bei mindestens gleichbleibender Qualität ein Vielfaches dar.

Die Machbarkeit der Syntheseroute wurde zunächst anhand eines halbkontinuierlichen Reaktorsystems gezeigt. Dazu wurden die aus den Kolbensynthesen bekannten Stammlösungen für die Verwendung in einem Flusssystem adaptiert und unter anderem das Blei zu Schwefel Verhältnis für die Synthese optimiert. Die Darstellung von PbS-Nanopartikeln im Hundertmilligramm-Maßstab konnte schon mit diesem ersten System gezeigt werden. Die Qualität der so gewonnenen Nanopartikel ist äquivalent zu Partikeln aus entsprechenden Kolbensynthesen, zeichnet sich jedoch durch eine weitaus bessere Reproduzierbarkeit aus. Durch Einstellung der Mischkammertemperatur von 80° bis 140°C und Flussraten zwischen 5 und 30 ml/min, ließ sich die Partikelgröße gezielt variieren. Das gesamte Spektrum von 1000 bis 1600 nm Emissionsmaximum war durch die Verwendung von verschiedenen Blei-Vorstufenlösungen, welche unterschiedliche Mengen an Essigsäure enthielten, abdeckbar.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde der Aufbau des Reaktors durch die gewonnenen Erkenntnisse weiter optimiert. Durch entsprechende Veränderungen im Design und der Förderungseinheit konnten Produktveränderungen auf Grund von Ablagerungen sowie Blockaden vermindert und damit die Fördermenge stark erhöht werden. Auf diese Weise war die Produktion von 10 g PbS-Nanopartikeln in einem Förderzeitraum von einer Stunde mit gleichbleibenden Qualitätseigenschaften verglichen zu Kleinstmengen möglich. Die Robustheit des Reaktorsystems zeigte sich auch hier in einer hohen Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

Durch die Verwendung eines vorgeschalteten Solvent-Organizers in Kombination mit klassischen HPLC-Pumpen, welche auch im niederen Flussbereich hervorragende Genauigkeit liefern, konnte anschließend auch mit einer in-situ hergestellten, reaktiven Blei-

---

Vorstufenlösung gearbeitet werden.

Auf diese Weise war die Darstellung von Quantenpunkten mit einem einstellbaren Emissionsmaximum im Bereich von 1000 bis 1600 nm und schmaler Größenverteilung aus einer einzigen Stammlösung machbar. Der Partikeldurchmesser lässt sich durch Variation von Temperatur, Flussgeschwindigkeit sowie gezielte Zugabe an Essigsäure zur Bleistammlösung einstellen.

Um den Anforderungen nach qualitativ hochwertigen und stabilen Nanopartikeln für technische Anwendungen gerecht zu werden, wurde intensiv an der Aufarbeitungsmethodik und der Lagerstabilität gearbeitet. Durch Anpassung der Aufarbeitungsmethodik, der Handhabung der Partikel in der Glovebox sowie optimierter Lagerungsbedingungen konnte eine Stabilität der Partikel von mindestens einem Jahr gezeigt werden. In diesem Zeitraum war keine Veränderung des Emissionssignals festzustellen. Ebenso bleibt die Intensität der Photolumineszenz, unabhängig vom Teilchendurchmesser, konstant. Im Vergleich zu aktuellen Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet stellt dieses ein hervorragendes Ergebnis für Kernpartikel ohne zusätzliche Schale dar. Die Partikel zeigten zudem eine sehr gute Stabilität gegenüber Temperatureinflüssen von 90 bis 375 K.

Durch die erfolgreichen Arbeiten und die erzielten Ergebnisse, PbS-Nanopartikel reproduzierbar und einstellbar von 1000 bis 1600 nm Emissionsbereich in größerer Menge zu produzieren und stabil zu halten, konnte die Voraussetzung geschaffen werden, das Partikelsystem als kommerzielles Produkt über namhafte Distributoren zu vertreiben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls die Verwendung der im Reaktor hergestellten Nanopartikel als Absorbermaterial sowohl in einer Schottky-Solarzelle sowie einer Photodiode erfolgreich gezeigt. Darüber hinaus lassen sich die Partikel aufgrund der hohen Stabilität und der guten Photolumineszenz-Intensität als Referenzmaterial im infraroten Bereich einsetzen. Durch Ligandenaustausch an den Bleisulfid-Nanopartikeln von Ölsäure zu unterschiedlich langkettigen Alkandithiolen sowie zu einer Perovskitstruktur konnten während der Anwendungsversuche eine verbesserte Performance in den hergestellten Devices erzielt werden.

Eine zusätzliche Erhöhung der Produktionsmenge an PbS-Nanopartikeln ist mit dem entwickelten Aufbau ohne Probleme realisierbar. Zukünftige Arbeiten sollten in diesem Fall allerdings eine automatisierte Aufarbeitungsroutine mit einbeziehen, um Personal- sowie Verbrauchsmiteinsatz zu verringern. Die Prozessschritte der Aufarbeitung in dem hier

---

entwickelten kontinuierlichen Flussreaktor sind zurzeit der Mengen-limitierende Schritt bei der Produktion der PbS-Nanopartikel.

Der gewählte modulare Reaktoraufbau erlaubt den Anschluss mehrerer Pumpen und das Einbringen von verschiedensten Lösungen zu Beginn, in der Mitte oder zum Ende der Reaktion in der Mischkammer. Auf diese Weise lassen sich Kern-Schale-Strukturen entwickeln.

Erste Versuche, ein weiteres Partikelwachstum über die abwechselnde Zugabe von Blei- und Schwefelvorstufenlösungen zu erhalten, brachten allerdings nur eine geringe Verschiebungen des Emissionsmaximums hin zu höheren Wellenlängen. Dieses Thema, sowie die Entwicklung weiterer Schalensysteme auf Basis der PbS-Kerne sind von großem Interesse und für zukünftige Arbeiten interessant. Im Rahmen eines tiefgehenderen Verständnisses der Partikelbildungsprozesse wäre weiterhin eine mikrofluidische Apparatur, bei der der Nukleations- und der Wachstumsbereich räumlich voneinander trennbar sind, sehr interessant.



---

## 6 Summary

The present PhD thesis shows the successful development and use of a continuous flow reactor for the synthesis of semiconductor nanoparticles. The established method enables the production of stable, spherical lead sulfide core particles with a tunable emission maximum between 1000 and 1600 nm and quantum yields up to 40%.

Furthermore, the system allows a significant increase in yield of up to 10 g inorganic material per hour with at least the same quality as compared to classical batch syntheses.

Initially, the feasibility of the synthesis route has been proven using a semi-continuous flow setup. To this end, precursor solutions known from conventional batch experiments have been adapted to be used in a fluidic system and the optimal lead to sulfur ratio has been determined. Using this setup, it was already possible to establish the production of PbS-nanoparticles in a hundred milligram scale using this reactor design. The quality of the particles was equivalent to particles from batch syntheses but was distinguished by a higher degree of reproducibility. The particle size could easily be varied by changing temperature settings between 80° to 140°C and flow rates from 5 to 30 ml/min. The different sizes resulted in particles, covering the near infrared wavelength spectra from 1000 to 1600 nm using different lead-precursors with altered amounts of acetic acid.

During this work a stepwise optimization of the reactor setup took place based on the gained knowledge. Product variations originating from plaques or blockades in the microfluidic channels, as well as, in the pumping units could be minimized by adaptations to the design which at all led to an overall enhancement of the output. The setup allowed the production of 10 g PbS-nanoparticles during one hour with consistent good quality characteristics compared to small amounts and eminent reproducibility in batch.

Addition of a solvent-organizer before the conventional HPLC-pumps, which are characterized by excellent precision in lower flow rates, enabled the utilization of in-situ prepared, reactive lead-precursors. The production of quantum dots with an adjustable emission maximum between 1000 and 1600 nm with narrow size distribution has been realized using only one lead stock solution. The particle diameter is set by varying temperature, flow rates and addition of acetic acid to the lead precursor solution.

To comply with the requirements for high quality and stable nanoparticles in technical applications, intensive work on processing methods and storage stabilization has been conducted. By adapting the purification steps, handling nanoparticles in a glovebox and

---

optimizing storage conditions enabled a guaranteed stability of at least one year. There were no changes in emission signals observed during this period. The intensity of the photoluminescence remained constant, regardless of the particle diameter. These are excellent results for core-particle without any further shielding by a shell system, compared to current research publications. In addition the quantum dots showed very good stability against temperature influences from 90 to 375 K.

Due to the successful work and achieved results the production of stable PbS-nanoparticles adjustable from 1000 to 1600 nm in emission maxima and highly reproducible in large quantities, allowed the launch of the particles as a commercial product at notable distributors.

Within this work, the usage of nanoparticles synthesized in a continuous flow reactor as absorber material has been successfully demonstrated both in a Schottky solar cell and a photodiode. Due to their high stability and bright photoluminescence-intensity, the particles can be used as reference material in the infrared range. Ligand-exchange performed on the lead sulfide nanoparticles from oleic acid to various long chain alkanes as well as perovskite structures showed improvement of the performance of corresponding technical devices.

The chosen modular reactor setup allows for connection of multiple pumps and supplying solutions into the microchip at various moments of the reaction. Therefore the production of core-shell structures using this system is highly feasible. First experiments to obtain a further particle growth via alternate addition of lead and sulfur precursor solutions resulted in only a slight shift of the emission peak to longer wavelength. This issue, as well as the development of different shell-structures based on PbS-cores would be of great interest for future work. A microfluidic system where the nucleation- and growth can be separated would help gaining a deeper understanding of the particle formation process.

An additional increase of the quantity of PbS-nanoparticles can be realized easily with the current reactor design. In this case, working on an automated purification routine would be essential to reduce cost intensive personal and consumable resources. The work procedures followed by the nanoparticle synthesis with a continuous flow reactor are currently the quantity-limiting step.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Methoden und Materialien

#### 7.1.1 Darstellung der Bleistammlösung für Reaktorsynthesen

In einem typischen Ansatz werden 100 mmol (37.3 g) Blei(II)acetat-Trihydrat mit 220 mmol (77 ml) Ölsäure, 250 mmol (113 ml) Trioctylphosphin in 410 ml Diphenylether bei maximal 80°C für mehrere Stunden bis 0.02 mbar evakuiert. Essigsäure und Kristallwasser werden ausgetrieben und es bildet sich Bleioleat. Die Lösung ist klar, zeigt einen gelblichen Schimmer und kann unter Schutzgasatmosphäre bei 45°C über Wochen gelagert werden.

#### 7.1.2 Darstellung der Schwefelstammlösung für Reaktorsynthesen

In der Glovebox werden 150 mmol (32 ml) Bis-(trimethylsilyl)-sulfid in 1800 ml Trioctylphosphan gelöst. Die Lösung ist klar, zeigt einen gelblichen Schimmer und kann unter Schutzgasatmosphäre über Wochen gelagert werden.

#### 7.1.3 Darstellung der Essigsäurelösung zur Größeneinstellung der PbS-Nanopartikel

Es werden 65 mmol (3.9 ml) Essigsäure 300 ml Diphenylether gelöst.

#### 7.1.4 Darstellung der PbS Partikel durch Kolbensynthese

In einem typischen Ansatz werden 10 mmol (3.8 g) Blei(II)acetat-Trihydrat mit 30 mmol (9.5 ml) Ölsäure, 30 mmol (65.5 ml) Trioctylphosphin in 55 ml Diphenylether bei maximal 80°C für mehrere Stunden bis 0.02 mbar evakuiert. Essigsäure und Kristallwasser werden ausgetrieben und es bildet sich Bleioleat. Die Lösung ist klar, zeigt einen gelblichen Schimmer.

Es werden zügig 5.5 ml TMSS-TOP-Lösung (1M) injiziert, wobei sofort ein Farbumschlag zu schwarz-braun erfolgt.

Nach 10 min wird der Heizpilz entfernt und die Reaktion kühlt ab.

### 7.1.5 Darstellung der PbS Partikel durch Reaktorsynthese

Der Reaktor wurde mit den in 5.1.1 und 5.1.2 beschriebenen Lösungen befüllt, der Fluss mit reinem Lösungsmittel gestartet und die Temperatur sowie die Flussraten auf die gewünschten Werte eingestellt. Nach Erreichen dieser Parameter wurde auf die Pb- und S-Lösung umgeschaltet und das 4-fache der errechneten Verweilzeit gewartet bevor die Probenentnahme erfolgte.

Nach Beendigung der Synthese wurde das Flusssystem mehrmals für einige Verweilzeiten bei ca. 120°C mit Toluol gespült.

### 7.1.6 Aufarbeitung der PbS Partikel

Am selben Tag der erfolgten Synthese wurde die Lösung mit der 1.5-fachen Menge absolutem Ethanol und der 0.5-fachen Methanol versetzt. Anschließend wurde sie für 15 min bei 10000 g und 15°C zentrifugiert und der Überstand verworfen. Die Nanopartikel werden in so wenig Toluol p.a. wie nötig dispergiert und über Nacht in einer Braunglasflasche gelagert. Am folgenden Tag wurden die Nanopartikel erneut mit derselben Menge absolutem Ethanol wie auch Methanol versetzt, bei 10000 g und 15°C zentrifugiert und der Überstand verworfen. Der Überstand wurde verworfen und die Nanopartikel in die Glovebox eingeschleust, wo sie in wasserfreies Toluol, p.a. aufgenommen wurden. Die Proben wurden in der Glovebox in Braunglasflaschen gelagert.

### 7.1.7 Reinigung der Mischkammer

Die Mischkammer wird auf ca. 80°C erwärmt. Über einen Zeitraum von etwa einer halben Stunde werden 20 ml halbkonzentrierte Salzsäure manuell mit Hilfe einer Spritze und einem Luer-Lock-Adapter in kleinen Schritten durch einen Eingang in die Mischkammer geleitet. Bei weiteren sichtbaren Ablagerungen kann dieser Schritt gegebenenfalls wiederholt werden. Darauffolgend werden je 20 ml destilliertes Wasser über alle Anschlüsse der Mischkammer gefördert. Dieser Vorgang wird im Anschluss mit je 10 ml Tetrahydrofuran und je 10 ml Toluol wiederholt.

### 7.1.8 Ligandenaustausch von ölsäurestabilisiertem PbS mit $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$

In einem ersten Schritt wird  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Br}^-$  synthetisiert: Dazu werden 24 ml einer 33 wt% Methylamin Lösung (entspricht 0.19 mol  $\text{CH}_3\text{NH}_3$ ) in eine Lösung aus 10 ml 49 wt%

Bromwasserstofflösung (entspricht 0.089 mol HBr) und 100 mL Ethanol gegeben und unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei Raumtemperatur für 4 Stunden gerührt. Der Überschuss an Methylamin wird an der Schlenkline abgezogen, anschließend wird das Produkt am Rotationsverdampfer getrocknet. Man erhält weißliche Kristalle, die dunkel in der Glovebox gelagert werden.<sup>75</sup>

Zur Synthese des Perovskits CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbBr<sub>3</sub> werden 100 μmol CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub><sup>+</sup> Br<sup>-</sup> sowie 100 μmol PbBr<sub>2</sub> in 2 ml *n*-Methylformamid gelöst.

Der Ligandenaustausch erfolgt durch die Zugabe von 1ml PbS-Partikellösung (2-5 mg) in Hexan. Das Zweiphasensystem wird für ca. 12 Stunden gerührt bis die Nanopartikel von der unpolaren in die polare Phase gewechselt sind. Im Anschluss wird das unpolare Lösungsmittel abgezogen, die polare Phase von überschüssigem Methylaminbleibromid durch dreimaliges Extrahieren mit Aceton gereinigt und das erhaltene Produkt in MFA dispergiert.

### 7.1.9 Ligandenaustausch von ölsäurestabilisiertem PbS mit Alkandithiolen

Zu 1 ml PbS (20 mg) in Toluol werden 400 μl 0.1 M Lösung aus 1,2-Ethandithiol (ebenfalls mit 1,4-Butandithiol, 1,6-Hexandithiol und 1,8-Oktandithiol möglich) in Ethanol pipettiert. Diese wurde zuvor frisch angesetzt. Die Probe wird für etwa eine Stunde geschüttelt. Anschließend wird bei Raumtemperatur für wenige Minuten zentrifugiert und man erhält einen klaren, leicht orangenen Überstand, der sich leicht von dem gefallenem Feststoff abtrennen lässt. Das erhaltene Material lässt sich nicht wieder in Toluol aufnehmen.

## 7.2 Charakterisierungsmethoden

### 7.2.1 Optische Spektroskopie (Absorption / Emission)

Absorbiert ein Partikel ein Photon, kann ein Elektron aus dem höchsten, besetzten Molekülorbital (HOMO) im Valenzband in das niedrigste, unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Leitungsbands angehoben werden und es bildet sich ein Exciton, ein Elektron-Loch-Paar. Die Energie des Photons entspricht dabei der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO und kann über

$$E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240 \text{ eV nm}}{\lambda}$$

beschrieben werden, wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\nu$  die Frequenz und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist.

Bei der UV-Vis-Spektroskopie wird eine Probe mit Licht aus dem sichtbaren bis zum nahen Infrarotbereich bestrahlt um die optische Dichte OD zu bestimmen. Diese wird beschrieben über das Lambert-Beersche Gesetz und definiert sich als negativer dekadischer Logarithmus aus der Intensität des Lichts  $I$ , welches die Messprobe durchstrahlt, zur Intensität  $I_0$  des einfallenden Lichts, bzw. als Produkt aus dem dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$ , der Konzentration  $c$  sowie der Länge des Strahlendurchgangs durch die Probe  $d$ :

$$OD = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon cd$$

Bei der Fluoreszenzspektroskopie hingegen wird eine Probe mit Licht einer einzigen Wellenlänge bestrahlt und die Emission des durch Rekombination ausgesendeten absorbierten Photons über einen gewissen Wellenlängenbereich detektiert.

Die spektroskopischen Messungen erfolgten in 1 cm Quarzglas-Küvetten der Firma Hellma. Dazu wurden 20  $\mu\text{L}$  Probe (Ausgangskonzentration ca. 20 mg/mL) in 2980  $\mu\text{L}$  Tetrachlorethylen (TCE) pipettiert. TCE zeigt im IR-Bereich keine optische Antwort und eignet sich deshalb für diese Messungen. Andere gängige Lösemittel wie Toluol oder Hexan würden mit ihrer Absorption in diesem Bereich das Signal der Nanopartikel stark überlagern. Die Präparation der Messküvetten erfolgte für gewöhnlich in der Glovebox. Die Absorptionsspektren wurden an einem UV-VIS-NIR Spektrometer Cary 500 von Varian gegen TCE als Referenz aufgenommen.

Für die Messung der Fluoreszenz wurde ein Fluorolog 3 der Firma Horiba mit einer 450 W Xenon-Kurzbogenlampe und einem Flüssigstickstoff-gekühlten Germanium-Detektor verwendet. Der Messbereich wurde von 850 und 1800 nm gewählt. Die Anregungswellenlänge aller Fluoreszenzmessungen lag bei 822 nm. Die Schlitze waren auf 2.5 nm eingestellt, die Sensitivität auf 10 mV, die Integrationszeit betrug 0.1 sec und die Einstellung der Phase lag im Normalfall bei 81 Hz und  $-10.1^\circ$ .

Für die Messungen am Fluorolog wurde eine Korrekturlinie erstellt. Dazu wurde mit einer 45 W Wolfram-Kalibrationslampe eine Kennlinie gemessen, die in Abbildung 69 dargestellt ist.

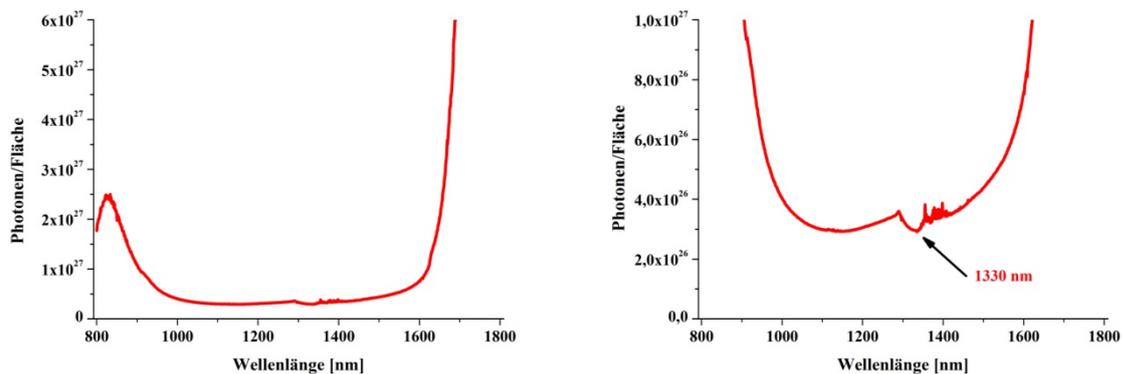


Abbildung 69: Korrekturlinie für Fluoreszenzmessung

Auf der linken Seite ist der gesamte Messbereich von 800 bis 1800 nm gezeigt. Auf der rechten Seite wurde der Intensitätsbereich über den Messabschnitt vergrößert. Die gemessenen Proben wurden um die erstellte Kalibration korrigiert.

Das Fluorolog verfügt zusätzlich über einen Siliziumdetektor. Durch eine entsprechende Korrektur ist ein Messbereich von 400 bis 1250 nm möglich.

Die Onlinespektroskopie erfolgte mit einem MultiSpec UV-NIR Spektrometer von tec5. Dazu wurde eine Quarztauchsonde von Hellma Analytics über einen zusätzlich angebrachten Hals an einem 250 mL Syntheskolben in die Syntheselösung getaucht um den Verlauf einer „hot-injection“ zu verfolgen. Alle 1.6 sec wurde eine Absorptionmessung aufgezeichnet.

### 7.2.1.1 Bestimmung der Quantenausbeute<sup>25</sup>

Als Quantenausbeute „QA“ wird das Verhältnis zwischen der Anzahl an eingestrahlenen zur Anzahl an absorbierten Photonen pro Fläche. Werden alle emittierten Photonen einer Anregungswellenlänge  $\lambda$  absorbiert ergibt sich eine Fluoreszenzquantenausbeute von 100 %.

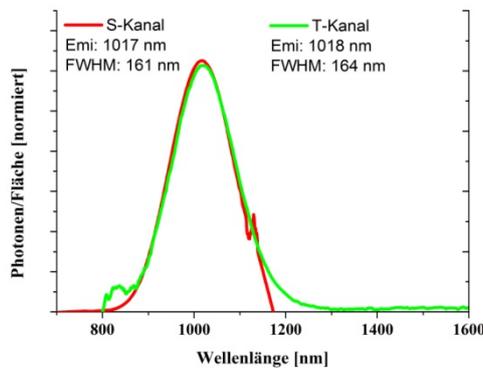
$$QA = \frac{N_{emi}(\lambda)}{N_{abs}(\lambda)}$$

Die eigenen Proben werden gegen einen Standard mit bekannter Quantenausbeute bestimmt. In dieser Arbeit gegen Rhodamin 6G, das eine Quantenausbeute von 96 % besitzt.

Die Messungen erfolgen nach der Schnittpunktmethode. Dabei werden die Proben und die Referenzlösungen für eine Wellenlänge auf dieselbe optische Dichte eingestellt (Schnittpunkt in der Absorptionmessung). Somit kann sichergestellt werden, dass die gleiche Anzahl an Photonen absorbiert werden kann. Die Wellenlänge des Schnittpunkts dient als

Anregungswellenlänge für die anschließenden Emissionsmessungen.

In dieser Arbeit werden die Emissionsmessungen mit einer Anregungswellenlänge von 530 nm vermessen.



**Abbildung 70: Emissionsmessung einer PbS-Probe mit korrigiertem Silizium- (rote Kennlinie; S-Kanal) und Germaniumdetektor (grüne Kennlinie; T-Kanal)**

Rhodamin 6G und eine PbS-Probe mit einer Emission um 1000 nm werden mit dem Siliziumdetektor vermessen, woraus die Quantenausbeute ermittelt werden kann. Dieselbe PbS-Probe wird ebenfalls mit dem Germaniumdetektor vermessen. Abbildung 70 zeigt die nahezu deckungsgleichen Emissionsspektren einer PbS-Probe, gemessen auf beiden Detektoren.

Aufgrund dieser Ergebnisse können im Anschluss weitere Proben gegen diese Probe auf dem Germaniumdetektor bestimmt werden.

### 7.2.2 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit zu Temperatur und Zeit gemessen. Ein Ofenraum lässt sich durch ein zeitlineares Aufheizprogramm auf über 1000° C erhitzen, so dass Probenmaterial verdampfen kann, es werden chemische Reaktionen initiiert, Zersetzungsprozesse ausgelöst oder durch den Einsatz von Sauerstoff als Spülgas Oxidationen gestartet, die in Form von Massenänderungen über eine Mikrowaage aufgezeichnet werden. Im Bereich bis ca. 200° C verflüchtigen Wasseranteile und andere Lösungsmittel. Oberhalb dieser Temperatur, bis etwa 600° C, werden organische Komponenten zersetzt. Werden Halbleiter-Nanopartikel mit organischen Gruppen funktionalisiert, kann die Thermogravimetrie Hinweise über den Bedeckungsgrad der Oberfläche geben. Bei unterschiedlichen Liganden lassen sich zudem Aussagen über die Verhältnisse am Partikel treffen, dies ist besonders bei

Ligandenaustauschversuchen von Bedeutung.

Mit der TGA lässt sich ebenfalls die Gesamtmasse einer Probe bestimmen. Die in dieser Arbeit angegebenen Massen beziehen sich jeweils auf den anorganischen Anteil der Nanopartikel. Die organische Ligandenhülle wird in der Massenangabe nicht berücksichtigt.

Für die Messungen diente ein TG 209 F1 der Firma Netzsch. In einem Aluminiumoxidtiegel wurden ca. 5 mg lösemittelfreies Probenmaterial eingewogen. Die Messung verlief unter Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 25° C bis 600° C mit einer Heizrate von 20 K/min.

### 7.2.3 Transmissionselektronenmikroskop

Das Verfahren eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) ermöglicht eine direkte Abbildung von Objekten durch einen Elektronenstrahl mit einer Auflösungsgrenze von 0.1 nm. Dazu müssen die Proben möglichst dünn auf ein passendes Trägermaterial aufgetragen, frei von organischen Verunreinigungen sein und einem Hochvakuum von  $10^{-5}$  bis  $10^{-8}$  mbar standhalten.

Als Elektronenquelle dient häufig eine haarnadelförmige Wolframkathode. Diese wird erhitzt und emittiert so Elektronen, die in einem Wehnelt-Zylinder fokussiert und durch eine angelegte Spannung zur Anode beschleunigt werden. Trifft der Elektronenstrahl dann auf die Probe, kommt es zu Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomen der Probe. Die Elektronen werden entweder elastisch oder inelastisch gestreut, einige passieren die Probe jedoch auch vollkommen ungehindert.

Die inelastische Streuung wird erzeugt, indem die beschleunigten Elektronen mit den äußeren Elektronen der Objektatome zusammenstoßen, dieses aus dem Atom heraustrennen und dabei selbst merklich an Energie bzw. an Geschwindigkeit verlieren. Es erfolgt eine relativ kleine Winkeländerung des Elektrons.

Zur elastischen Streuung kommt es, wenn der Elektronenstrahl von der positiven Kernladung der Objektatome angezogen und dadurch in einem relativ großen Winkel abgelenkt wird. Das Elektron verliert dabei selbst nicht an kinetischer Energie, da es im Verhältnis zum getroffenen Atom sehr klein ist.

Die Blende der Objektivlinse erfasst die inelastisch gestreuten Elektronen. Besteht eine Probe aus mehreren Elementen, sind Objekte mit höherer Kernladungszahl als dunklere Bereiche dargestellt.

Eine klassische Erweiterung des TEMs ist eine energiedispersive Röntgenspektroskopie

(EDX). Die inelastische Streuung führt zusätzlich zu einer elementarspezifischen Röntgenstrahlung. Wenn das beschleunigte Elektron ein kernnahes Elektron aus der K-Schale schlägt, wird diese Lücke durch ein weiteres Elektron aus der nächst höher gelegenen L-Schale wieder aufgefüllt, wodurch charakteristische Röntgenstrahlung emittiert und zur genauen Elementzusammensetzung der Probe detektiert werden kann.

Die Präparation der Probe erfolgte auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfernetz. Dazu wurden 10 µL Probe (Ausgangskonzentration ca. 20 mg/mL) in 4990 µL Toluol gelöst. Es wurde ein Tropfen schräg auf das Netz pipettiert und das überschüssige Lösungsmittel sofort mit einem Tuch abgezogen. Um den Sauerstoffeinfluss auf die Partikel möglichst minimal zu halten, erfolgte die Präparation meist in der Glovebox und das Einschleusen in die Probenkammer direkt im Anschluss.

#### 7.2.4 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) ist ein Analyseverfahren zur Bestimmung von Kristallstrukturen. Nach der Braggschen Formel wird ein Röntgenstrahl an einem Kristall so gebeugt, dass die Reflexe diskrete Werte annehmen.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$n$  gibt die Ordnung der Beugung an und ist eine natürliche Zahl,  $\lambda$  ist die Wellenlänge des Röntgenstrahls (in der Größenordnung eines Atomabstands),  $d$  ist der Abstand zwischen den Gitterebenen und  $\theta$  der Beugungswinkel. Neben der Kristallinität und der Gitterstruktur eines Materials kann mit der Debye-Scherrer-Gleichung die mittlere Teilchengröße  $D$  aus der Breite der Reflexe abgeschätzt werden. Reflexverbreiterungen entstehen durch unterschiedlich kohärente Streulängen, die zu variierenden Halbwertsbreiten  $H_B$  der Reflexe führen.

$$D = \frac{K \times \lambda \times 57,3}{H_B \times \cos\theta}$$

Als Formfaktor  $K$  wird für sphärische Partikel der Wert 1 angenommen. Der Faktor 57,3 dient der Umrechnung von Radiant in Grad.  $H_B$  ist die Linienbreite auf Höhe der halben Maximalintensität (in diesem Fall von PbS des 220-Reflexes).

Die Messung erfolgte an einem X'Pert-PRO MPD der Firma Philips. Als Anodenmaterial der Röntgenröhre diente Kupfer, weshalb mit der  $\text{CuK}\alpha$ -Wellenlänge ( $1,54056 \text{ \AA}$ ) gemessen wurde. Für die Probenpräparation wurde eine möglichst konzentrierte Lösung wiederholt auf einen Siliziumträger getropft und eingetrocknet. Bei dieser Präparationsmethode kann es zu Textureffekten kommen, da die Kristallflächen eine bevorzugte Orientierung auf dem Probenträger zeigen können. Diese Kristallebenen werden dann häufiger detektiert und man erhält Reflexe mit einem veränderten Intensitätsverhältnissen.



## 8 Abbildungsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 1: Oberflächen zu Volumenverhältnis .....  | 5  |
| Abbildung 2: Bildung eines Bandes aus Atomorbitalen <sup>88</sup> .....  | 6  |
| Abbildung 4: links: Bandlücken einiger Halbleiter-Nanopartikel <sup>19</sup> , rechts: kolloidale<br>Lösungen von CdSe mit unterschiedlichen Partikelgrößen .....  | 7  |
| Abbildung 3: Energieniveau-schema eines Halbleiters.....   | 7  |
| Abbildung 5: Absorptionsspektrum mit möglichen Übergängen für PbS <sup>21,22</sup> .....   | 9  |
| Abbildung 6: Emissionsspektren von PbS-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe .....   | 10 |
| Abbildung 7: (rot) Emissions- und Absorptionsspektrum (blau) eines Nanopartikelensembles<br>im sichtbaren Bereich sowie Emissionsspektrum eines einzelnen Partikels (grau schattiert) .  | 11 |
| Abbildung 8: Franck Condon Prinzip <sup>14</sup> .....   | 11 |
| Abbildung 9: Nukleation und Wachstum monodisperser Nanopartikel nach LaMer <sup>29</sup> .....   | 13 |
| Abbildung 10: Bleisulfid-Nanopartikel mit organischen Liganden .....   | 15 |
| Abbildung 11: PbS-Nanopartikel <sup>35</sup> .....   | 17 |
| Abbildung 12: Darstellung eines diskontinuierlichen Rührkessels (links), sowie Schemata<br>zum zeitlichen und örtlichen Konzentrationsverlaufs eines Stoffes A während einer Synthese<br>(Mitte und rechts) <sup>49</sup> .....            | 20 |
| Abbildung 13: Darstellung eines kontinuierlichen Rührkessels (links), sowie Schemata zum<br>zeitlichen und örtlichen Konzentrationsverlaufs eines Stoffes A während einer Synthese<br>(Mitte und rechts) <sup>49</sup> .....               | 21 |
| Abbildung 14: Darstellung einer Rührkesselkaskade <sup>49</sup> .....  | 21 |
| Abbildung 15: Darstellung eines idealen Strömungsrohrs (links), sowie Schemata zum<br>zeitlichen und örtlichen Konzentrationsverlaufs eines Stoffes A während einer Synthese<br>(Mitte und rechts) <sup>49</sup> .....                     | 22 |
| Abbildung 16: Darstellung von "Totzonen" (1) und "Kurzschlussströmung" (2) durch<br>ungünstigen Aufbau von Reaktoren sowie die ideale Vermischung (3) und die ideale<br>Pfropfenströmung (4) <sup>50</sup> .....                           | 23 |
| Abbildung 17: (linke Abbildung) Darstellung möglicher Strömungsarten in Rohrreaktoren:<br>ideale Pfropfenströmung (1), turbulente Strömung (2) und laminare Strömung (3) (2 und 3<br>ebenfalls als Stromlinienbild) <sup>50,51</sup> ..... | 23 |
| Abbildung 18: Impulsfunktion <sup>50</sup> .....   | 25 |
| Abbildung 19: Sprungfunktion <sup>50</sup> .....   | 25 |

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 20: Antwort eines Impulssignals im Strömungsrohr (links), im kontinuierlich betriebenen Rührkessel (Mitte) und in einer Rührkesselkaskade (rechts) <sup>50</sup> .....    | 26 |
| Abbildung 21: Verweilzeitverteilung nach dem Dispersionsmodell für unterschiedliche Bodensteinzahlen .....  | 28 |
| Abbildung 22: Darstellung der Emissionsspektren von vier PbS Synthesen unterschiedlicher Größe, aufgetragen gegen die Wellenlänge (links) sowie gegen Elektronenvolt (rechts) ..... | 30 |
| Abbildung 23: Schematische Darstellung des ursprünglichen Reaktoraufbaus.....   | 32 |
| Abbildung 24: Foto des ersten Reaktoraufbaus, links: Spritzenpumpen, rechts: in Metallrahmen eingespannter Glaschip .....   | 33 |
| Abbildung 25: Schemazeichnung des Glaschips (links), „split and recombine“-Prinzip (rechts) <sup>54,55</sup> .....  | 34 |
| Abbildung 26: vergrößerter Ausschnitt aus Abbildung 24 .....  | 34 |
| Abbildung 27: Absorptionsmessungen durch Onlinespektroskopie von PbS sowie Anpassung des erhaltenen Absorptionsmaximums mittels exponentiellem Fit.....                             | 36 |
| Abbildung 28: Synthese mit PbCl <sub>2</sub> als Quelle für PbS-Synthesen aus dem Reaktor.....  | 38 |
| Abbildung 29: Emissionsspektren von PbS aus Reaktor I bei 120°C und einer Gesamtflussgeschwindigkeit von 20 ml/min, Probenentnahme alle 4.8 ml .....                                | 39 |
| Abbildung 30: drei Versuche Reaktorsynthesen (links), drei Versuch Kolbensynthesen (rechts), Intensitäten normiert .....  | 41 |
| Abbildung 31: Röntgendiffraktogramm einer PbS-Probe (rot) mit Vergleichsreflexen (blaue Linien) <sup>62</sup> .....   | 42 |
| Abbildung 32: TEM-Aufnahme eine PbS-Probe mit einem Emissionsmaximum bei 1542 nm und einem FWHM von 142 nm (links), HRTEM eines PbS-Kristalls (rechts) .....                        | 43 |
| Abbildung 33: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von PbS bei 80°C mit unterschiedlichen Flussraten .....   | 44 |
| Abbildung 34: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von PbS bei 100°C mit unterschiedlichen Flussraten .....  | 45 |
| Abbildung 35: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von PbS bei 100°C mit unterschiedlichen Flussraten .....  | 46 |
| Abbildung 36: Emissionsspektren in Abhängigkeit der Flussrate (durchgeführt bei 100°C Synthesetemperatur), normiert .....   | 47 |
| Abbildung 37: Emissionsspektren in Abhängigkeit der Synthesetemperatur (durchgeführt bei einer Flussrate von 10 ml/min), normiert.....  | 48 |
| Abbildung 38: SCR-0-010 Einstellung der Partikelgröße durch Temperatur und Flussrate ...  | 50 |

|  |    |
|--|----|
| Abbildung 39: Einstellung der PbS-Partikelgröße durch Flussrate und Variation der Menge an Essigsäure in der Bleistammlösung.....                                  | 52 |
| Abbildung 40: Einstellung der PbS-Partikelgröße durch Temperatur und Flussrate mit 0,5 Äquivalenten Essigsäure in der Bleistammlösung .....                        | 52 |
| Abbildung 41: Emissions- und Absorptionsspektrum einer PbS-Nanopartikelprobe aus drei aufeinander folgenden Spritzenförderungen .....                              | 54 |
| Abbildung 42: schematische Darstellung des erweiterten Reaktoraufbaus .....  | 56 |
| Abbildung 43: Foto des verwendeten Glaschip eingespannt in Metallrahmen.....   | 56 |
| Abbildung 44: Vergrößerter Bildausschnitt der Michkammer mit der Belegung der Anschlüsse.....  | 57 |
| Abbildung 45: Emissionsspektren von PbS aus Reaktor I bei 110°C und einer Gesamtflussgeschwindigkeit von 20 ml/min, Probenentnahme alle 30sec.....                 | 59 |
| Abbildung 46: Emissionsspektren von PbS im Grammmaßstab hergestellt mit kontinuierlichen Pumpen (links), präparierte Quarzküvetten derselben Größen (rechts).....  | 60 |
| Abbildung 47: Emissionsspektren zweier PbS-Proben. Für die Synthese wurde der Zeitpunkt der Essigsäurezugabe variiert. ....  | 61 |
| Abbildung 48: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von PbS-Nanopartikeln verschiedener Größe durch direkte Zudosierung einer Essigsäurelösung ..... | 62 |
| Abbildung 49: Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von PbS-Kernen im NIR-Bereich (normiert).....  | 64 |
| Abbildung 50: Darstellung der TEM-Charakterisierung von Bleisulfid-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe .....   | 65 |
| Abbildung 51: Vergleich der ermittelten Partikelgrößen aus XRD- sowie TEM-Analysen (links); Auftragung von Bandlücken zu Partikeldurchmesser (rechts) .....        | 66 |
| Abbildung 52: Thermogravimetrische Analyse von Ölsäure stabilisierten PbS-Nanopartikeln nach unterschiedlichen Aufarbeitungsschritten.....                         | 68 |
| Abbildung 53: Thermogravimetrische Analyse verschiedener PbS-Nanopartikelgrößen .....  | 70 |
| Abbildung 54: zeitliches Verhalten der Emission von PbS mit unterschiedlichen Aufarbeitungsmethoden .....  | 71 |
| Abbildung 55: HR-TEM Aufnahme von PbS-Nanopartikeln, die unter Sauerstoffatmosphäre aufgearbeitet wurde .....  | 73 |
| Abbildung 56: zeitliches Verhalten der Emission von PbS .....  | 75 |

|   |     |
|---|-----|
| Abbildung 57: Verhalten der Emissionsintensität von PbS mit der Zeit: links für eine Probe mit einem Emissionsmaximum von 1200 nm, recht für eine Probe mit einem Emissionsmaximum von 1400 nm .....        | 76  |
| Abbildung 58: Emissionsmessung von PbS in Abhängigkeit zur Temperatur .....   | 78  |
| Abbildung 59: Tieftemperatur-Emissionsmessung von PbS-Nanopartikeln .....   | 79  |
| Abbildung 60: Ölsäure-stabilisierte PbS-Nanopartikel links vor und rechts nach Ligandenaustausch .....  | 81  |
| Abbildung 61: Thermogravimetrische Analyse von PbS mit unterschiedlichen Liganden .....   | 82  |
| Abbildung 62: Thermogravimetrische Analyse von PbS mit Perovskit .....  | 83  |
| Abbildung 63: Absorptions- und Emissionsspektrum von PbS-Partikeln für Solarzellen.....   | 84  |
| Abbildung 64: Strom-Spannungskennlinie einer Schottky-QD-Solarzelle <sup>57</sup> .....   | 85  |
| Abbildung 65: Ladungstransport von PbS-Nanopartikel auf Polymermatrix <sup>86</sup> .....   | 86  |
| Abbildung 66: Aufnahme einer TEM-Lamelle von PbS-Nanopartikeln in einer Polymermatrix links, vergrößerter Ausschnitt rechts.....  | 87  |
| Abbildung 67: Röntgenkonversion in Abhängigkeit zur Schichtdicke des Absorptionsmaterials.....  | 88  |
| Abbildung 68: Messung von Röntgenimpulsen auf PbS-Photodiode.....   | 88  |
| Abbildung 69: Korrekturlinie für Fluoreszenzmessung.....  | 99  |
| Abbildung 70: Emissionsmessung einer PbS-Probe mit korrigiertem Silizium- (rote Kennlinie; S-Kanal) und Germaniumdetektor (grüne Kennlinie; T-Kanal) .....  | 100 |
| Abbildung 71: Absorptionsspektren des Spurstoffs mit einem ersten Übergang bei 571 nm zur Verweilzeitbestimmung (links), graphische Auftragung der optischen Dichte des Spurstoffs bei 571 nm (rechts)..... | 116 |
| Abbildung 72: Ableitung der Sprungfunktion und Ermittlung der Bodensteinzahl durch Näherung .....   | 116 |
| Abbildung 73: EDX-Messung (oben) und Messergebnisse einer PbS-Probe mit einem Partikeldurchmesser von ca. 3 nm,.....  | 118 |
| Abbildung 74: EDX-Messung (oben) und Messergebnisse einer PbS-Probe mit einem Partikeldurchmesser von ca. 7 nm.....   | 119 |
| Abbildung 75: Ermittelte Durchflussmenge HNP-Pumpen mZR-7255 .....  | 124 |
| Abbildung 76: Micronit 1507 in Metallrahmen und passend angefertigter Heizmanschette (links geschlossene Manschette, rechts aufgeklappt).....   | 125 |
| Abbildung 77: angeschlossener Micronit 1515.4.....  | 125 |

## 9 Literaturverzeichnis

- (1) Schmid, G. *Nanoparticles*; 2nd ed.; Wiley-VCH, 2010.
- (2) Binning, G.; Rohrer, H. Scanning apparatus for surface analysis using vacuum-tunnel effect at cryogenic temperatures. CH643397 (A5), 1984.
- (3) Henglein, A. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1861–1873.
- (4) Brus, L. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2555–2560.
- (5) Ekimov, A. I.; Efros, A. L.; Onushchenko, A. A. *Solid State Commun.* **1985**, *56*, 921–924.
- (6) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706–8715.
- (7) Krpetic, Z.; Anguissola, S.; Garry, D.; Kelly, P. M.; Dawson, K. A. *Nanomaterials* **2014**, *811*, 135–156.
- (8) Sargent, H. **2012**, *6*, 133–135.
- (9) Quantum dot display [http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum\\_dot\\_display](http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dot_display).
- (10) Gimmler, C. Dissertation - Leuchtdioden aus Halbleiternanokristall/Polymer-Kompositmaterialien, 2005.
- (11) Kovalenko, M. V; Manna, L.; Cabot, A.; Hens, Z.; Talapin, D. V; Kagan, C. R.; Klimov, V. I.; Rogach, A. L.; Reiss, P.; Milliron, D. J.; Guyot-Sionnest, P.; Konstantatos, G.; Parak, W. J.; Hyeon, T.; Korgel, B. A.; Murray, C. B.; Heiss, W. *ACS Nano* **2015**, *9*, 1012–1057.
- (12) zeit.de <http://www.zeit.de/2013/45/nanotechnologie-umsatz-nutzen-schaden>.
- (13) ingeneur.de <http://www.ingenieur.de/Fachbereiche/Mikro-Nanotechnik/Schon-70000-Arbeitsplaetze-in-Deutschland-basieren-Nanotechnologie>.
- (14) Niehaus, J. S. Dissertation - Aufbau und Charakterisierung einer mikroreaktionstechnischen Anlage zur Produktion von Nanopartikeln, 2012.
- (15) Ness, D. Dissertation - Erweiterung und Optimierung der kontinuierlichen Synthese von Kern/Schale/Schale Halbleiter-Nanopartikeln durch mikrofluidische Hochtemperatur-Komponenten, 2013.
- (16) Dittmeyer, R.; Keim, W.; Kreysa, G. *Chemische Technik*; 6th ed.; Wiley-VCH, 2004.
- (17) Kane, R. S.; Cohen, R. E.; Silbey, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7928–7932.
- (18) Warner, J. H.; Thomsen, E.; Watt, A. R.; Heckenberg, N. R.; Rubinsztein-Dunlop, H. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 175–179.

- (19) Rogach, A. L.; Eychmüller, A.; Hickey, S. G.; Kershaw, S. V. *small* **2007**, *3*, 536–557.
- (20) Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4403.
- (21) Onuschenko, O. V. B. and D. H. N. and S. A. T. and A. A. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 35005.
- (22) Harbold, J. M. Dissertation - The electronic and optical properties of colloidal lead-selenide semiconductor nanocrystals, 2005.
- (23) Peterson, J. J.; Krauss, T. D. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 510–514.
- (24) Ushakova, E. V; Litvin, A. P.; Parfenov, P. S.; Fedorov, A. V; Artemyev, M.; Prudnikau, A. V; Rukhlenko, I. D.; Baranov, A. V. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8913–8921.
- (25) Hatami, S.; Würth, C.; Kaiser, M.; Al., E. *Nanoscale* **2015**, *7*, 133–143.
- (26) Cademartiri, L.; Bertolotti, J.; Sapienza, R.; Wiersma, D. S.; von Freymann, G.; Ozin, G. a. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 671–673.
- (27) Semonin, O. E.; Johnson, J. C.; Luther, J. M.; Midgett, A. G.; Nozik, A. J.; Beard, M. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2445–2450.
- (28) Nozik, a J.; Beard, M. C.; Luther, J. M.; Law, M.; Ellingson, R. J.; Johnson, J. C. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6873–6890.
- (29) Heights, Y. **2000**, 545–610.
- (30) Hines, M. a.; Scholes, G. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1844–1849.
- (31) Bakueva, L.; Musikhin, S.; Hines, M. a.; Scholes, G. D.; Sargent, E. H. *Appl. Phys. Lett.* **2003**.
- (32) Chang, T.-W. F.; Maria, A.; Cyr, P. W.; Sukhovatkin, V.; Levina, L.; Sargent, E. H. *Synth. Met.* **2005**, *148*, 257–261.
- (33) Abel, K. A.; Shan, J.; Boyer, J.; Harris, F.; Veggel, F. C. J. M. Van. **2008**, 3794–3796.
- (34) Moreels, I.; Justo, Y.; De Geyter, B.; Haustreaete, K.; Martins, J. C.; Hens, Z. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2004–2012.
- (35) Nagel, M. Dissertation - Größen- und formselektive Synthese von PbS-Nanopartikeln und deren Kristallisation in 2D und 3D Übergittern, 2007.
- (36) Houtepen, A. J.; Koole, R.; Vanmaekelbergh, D.; Meeldijk, J.; Hickey, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6792–6793.
- (37) Zhrebetskyy, D.; Scheele, M.; Alivisatos, P.; Wang, L. *Science (80-. )*. **2014**, *344*, 1380–1384.

- (38) Tang, J.; Kemp, K. W.; Hoogland, S.; Jeong, K. S.; Liu, H.; Levina, L.; Furukawa, M.; Wang, X.; Debnath, R.; Cha, D.; Chou, K. W.; Fischer, A.; Amassian, A.; Asbury, J. B.; Sargent, E. H. **2011**, 1–7.
- (39) Zhang, J.; Gao, J.; Miller, E. M.; Luther, J. M.; Beard, M. C. *ACS Nano* **2014**, 8, 614–622.
- (40) Vaupel, K. Dissertation - Synthese von Bleisulfid Nanostrukturen und Heterosystemen, 2010.
- (41) Rinnerbauer, V.; Egelhaaf, H.-J.; Hingerl, K.; Zimmer, P.; Werner, S.; Warming, T.; Hoffmann, a.; Kovalenko, M.; Heiss, W.; Hesser, G.; Schaffler, F. *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 1–9.
- (42) Mekis, I. Dissertation, 2005.
- (43) Tran, V.-H. Dissertation - Entwicklung einer Miniplant-Anlage für die Verschaltung von CdSe basierten II-VI halbleitenden Nanopartikeln im Fließ-System, 2012.
- (44) Yen, B. K. H.; Stott, N. E.; Jensen, K. F.; Bawendi, M. G. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1858–1862.
- (45) Chan, E. M.; Mathies, R. a.; Alivisatos, a. P. *Nano Lett.* **2003**, 3, 199–201.
- (46) Baek, J.; Allen, P. M.; Bawendi, M. G.; Jensen, K. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 627–630.
- (47) Lignos, I.; Protesescu, L.; Kovalenko, M. V.; de Mello, J. C. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 2975–2982.
- (48) Pan, J.; El-Ballouli, A.; Sargent, E. H.; Bakr, O. M. *ACS Nano* **2013**, 7, 10158–10166.
- (49) Moritz, H. U. *Vorlesungsskript technische Chemie*; 2012.
- (50) Reaktionstechnik  
[http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/7/tc/vwz/praktikum/vwz\\_praktikum.vlu.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/7/tc/vwz/praktikum/vwz_praktikum.vlu.html).
- (51) laminare und turbulente Strömung <http://137.193.61.228/ger/theory.htm>.
- (52) Weidman, M. C.; Beck, M. E.; Hoffman, R. S.; Prins, F.; Tisdale, W. A. *ACS Nano* **2014**, 8, 6363–6371.
- (53) Cetoni Niederdruck Spritzenpumpe <http://www.cetoni.de/produkte/spritzenpumpe-nemesys/niederdruck-bis-3-bar/technik.html>.
- (54) Bown, M.; Macinnes, J.; Vikhansky, A.; Allen, R.; Blom, M. **2004**, 2.
- (55) Microreactor 1507 [www.micronit.com](http://www.micronit.com).

- (56) Eigenschaftsbild aller Fluorkunststoffe  
<http://www.polytetra.de/produkte/fertigteile/eigenschaften-der-fluorkunststoffe-ptfe-fep-pfa-pctfe.html>.
- (57) Gräfe, A. Dissertation - Untersuchungen zu alternativen Herstellungsprozessen von Quantenpunkt-Solarzellen, 2015.
- (58) Tedde, S. F.; Fu, J.; Kovalenko, M. V.; Rauch, T.; Bo, M.; Lemmer, U.; Heiss, W.; Hayden, O. **2009**, *3*, 332–336.
- (59) Ma, W.; Swisher, S. L.; Ewers, T.; Engel, J.; Ferry, V. E.; Atwater, H. a; Alivisatos, a P. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8140–8147.
- (60) H. Sargent, E. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 515–522.
- (61) Biswas, K. *Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd.* **2014**, *45*, 117–140.
- (62) Wang, Y.; Dai, Q.; Yang, X.; Zou, B.; Li, D.; Liu, B.; Hu, M. Z.; Zou, G. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 199.
- (63) Moreels, I.; Justo, Y.; De Geyter, B.; Hastraete, K.; Martins, J. C.; Hens, Z. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2004–2012.
- (64) Dreyer, A. Feld, A. Kornowski, A., Yilmaz, E. D., Noei, H., Meyer, A., Krekeler, T., Jioa, C., Stierle, A., Weller, H., Schneider, G. A. **2015**, submitted.
- (65) Sattler, K. D. *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*; 2010; pp. 20–26.
- (66) Tang, J.; Brzozowski, L.; Barkhouse, D. A. R.; Wang, X.; Debnath, R.; Wolowiec, R.; Palmiano, E.; Levina, L.; Pattantyus-Abraham, A. G.; Jamakosmanovic, D.; Sargent, E. H. *ACS Nano* **2010**, *4*, 869–878.
- (67) Choi, H.; Ko, J.-H.; Kim, Y.-H.; Jeong, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5278–5281.
- (68) Brownsche Molekularbewegung [https://de.wikipedia.org/wiki/Brownsche\\_Bewegung](https://de.wikipedia.org/wiki/Brownsche_Bewegung).
- (69) Varshni, Y. P. *Physica* **1967**, *34*, 149–154.
- (70) Olkhovets, A.; Hsu, R.-C.; Lipovskii, A.; Wise, F. W. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 3539–3542.
- (71) Lifshitz, E. In *Nanotechnology and Nanomaterials » "Fingerprints in the Optical and Transport Properties of Quantum Dots*; 2012.
- (72) Bian, K.; Bassett, W.; Wang, Z.; Hanrath, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 3688–3693.
- (73) Curry, M. N. N. and J. L. and S. K. C. and R. J. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 275701.

- (74) Air-, E.; Tang, J.; Brzozowski, L.; Barkhouse, D. A. R.; Wang, X.; Debnath, R.; Wolowiec, R.; Palmiano, E.; Levina, L.; Pattantyus-abraham, A. G.; Jamakosmanovic, D.; Sargent, E. H. **2010**, *4*, 869–878.
- (75) Dirin, D. N.; Dreyfuss, S.; Bodnarchuk, M. I.; Nedelcu, G.; Papagiorgis, P.; Itskos, G.; Kovalenko, M. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6550–6553.
- (76) Noel, N. K.; Abate, A.; Stranks, S. D.; Parrott, E. S.; Burlakov, V. M.; Goriely, A.; Snaith, H. J. *ACS Nano* **2014**, *8*, 9815–9821.
- (77) Etgar, L.; Gao, P.; Qin, P.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11586–11590.
- (78) Dualeh, A.; Gao, P.; Seok, S. Il; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6160–6164.
- (79) Williams, A. E.; Holliman, P. J.; Carnie, M. J.; Davies, M. L.; Worsley, D. A.; Watson, T. M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 19338–19346.
- (80) Gräfe, A. Ehlert, D. Gimmler, C. Poulsen, K. Lokteva, I. Weller, H. **2015**, in Vorbereitung.
- (81) Ellingson, R. J.; Beard, M. C.; Johnson, J. C.; Yu, P.; Micic, O. I.; Nozik, A. J.; Shabaev, A.; Efros, A. L. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 865–871.
- (82) Etgar, L. *Materials (Basel)*. **2013**, *6*, 445–459.
- (83) Tang, J.; Sargent, E. H. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 12–29.
- (84) Yoon, W.; Boercker, J. E.; Lumb, M. P.; Placencia, D.; Foos, E. E.; Tischler, J. G. *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- (85) G. N. Ankah, P. Büchele, K. Poulsen, S. F. Tedde, C. Gimmler, O. Schmidt, T. K. **2015**, submitted.
- (86) Jarzab, D.; Szendrei, K.; Yarema, M.; Pichler, S.; Heiss, W.; Loi, M. A. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1988–1992.
- (87) Drummy, L. F.; Davis, R. J.; Moore, D. L.; Durstock, M.; Vaia, R. A.; Hsu, J. W. P. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 907–912.
- (88) Bandmodell aus Atomorbitalen [http://www.pci-tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap\\_II/Metalle.htm](http://www.pci-tu-bs.de/aggericke/PC4/Kap_II/Metalle.htm).



## 10 APPENDIX

### 10.1 Messergebnisse

#### 10.1.1 Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Die Verweilzeitverteilung ist eine entscheidende charakteristische Größe, mit der Reaktoren beschrieben werden. Besonders bei einer so zeitabhängigen Reaktion wie der Synthese von Nanopartikeln, sollte diese vorher untersucht werden, um eine möglichst gute Qualität des Produkts zu erhalten.

Im Folgenden soll nun die gemessene Verweilzeitverteilung für den verwendeten Flussreaktor bestimmt und mit der eines idealen Reaktors verglichen werden. Für die Aufzeichnung der Verweilzeitverteilung bietet sich die in Kapitel 3.6.3.1 beschriebene Sprungfunktion gut an. Bei dieser Methode wird zu einem definierten Zeitpunkt kontinuierlich einen Spurstoff in das System geleitet. Am Ausgang des Reaktors lässt sich ein sprunghafter Konzentrationsanstieg verfolgen. Als Antwortfunktion erhält man somit im Idealfall eine dimensionslose F-Kurve mit Werten zwischen 0 und 1. Um die Ergebnisse der Verweilzeitmessung möglichst gut auf die eigentlichen Nanopartikelsynthesen übertragen zu können, empfiehlt es sich bei ähnlichen Bedingungen (Temperatur, Flussgeschwindigkeit, Viskosität der Lösungen) zu messen, Als Spurstoff wurde in diesem Versuch eine CdSe-Nanopartikellösung in Squalen verwendet, die über eine der beiden Pumpen gefördert wurde. Über die zweite Pumpe wurde Squalen gefördert. Die Temperatur des Reaktors wurde auf 120°C eingestellt. Zunächst wurde die Nanopartikellösung bis zum Start der F-Mischer Struktur in der Mischkammer gepumpt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel mit einer Flussgeschwindigkeit von 9 ml/min durch den gesamten Mischchip gepumpt. Zu einen Zeitpunkt  $t=0$  wurde der Spurstoff zugeschaltet und beide Lösungen mit einer Geschwindigkeit von 4.5 ml/min durch die Mischkammer gefördert, wodurch der Gesamtfluss erhalten blieb.

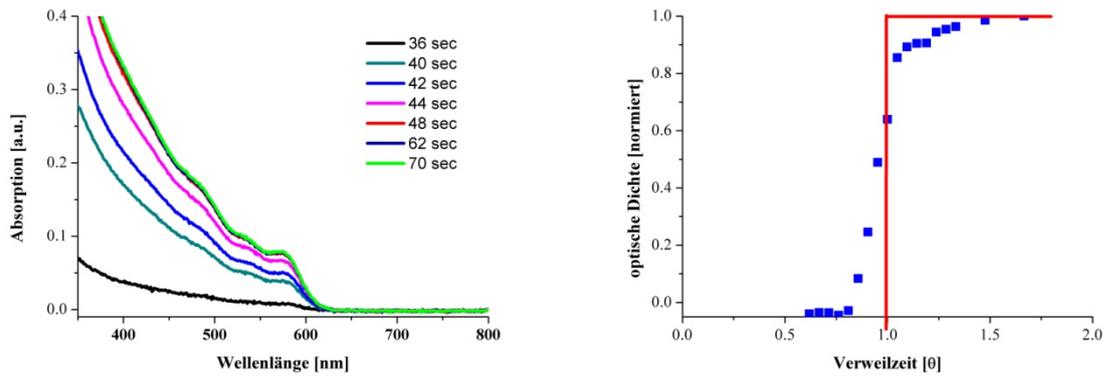


Abbildung 71: Absorptionsspektren des Spurstoffs mit einem ersten Übergang bei 571 nm zur Verweilzeitbestimmung (links), graphische Auftragung der optischen Dichte des Spurstoffs bei 571 nm (rechts)

Am Ausgang des Reaktors wurde alle drei Sekunden eine Probe aufgefangen, deren Absorption vermessen wurde. In Abbildung 71 ist rechts ein Auszug der gemessenen Absorptionsspektren dargestellt. Die ersten Spuren der CdSe-Lösung sind nach 36 Sekunden detektiert worden, nach 48 ändert sich an der Konzentration der Lösung nichts weiter. Aus diesen Daten wurde die optische Dichte bei einer Wellenlänge von 571 nm ermittelt und diese Werte, dargestellt in der rechten Grafik, gegen die Verweilzeit aufgetragen.

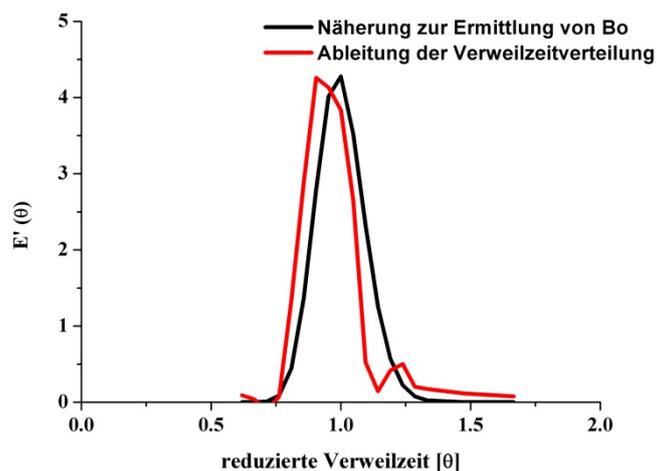


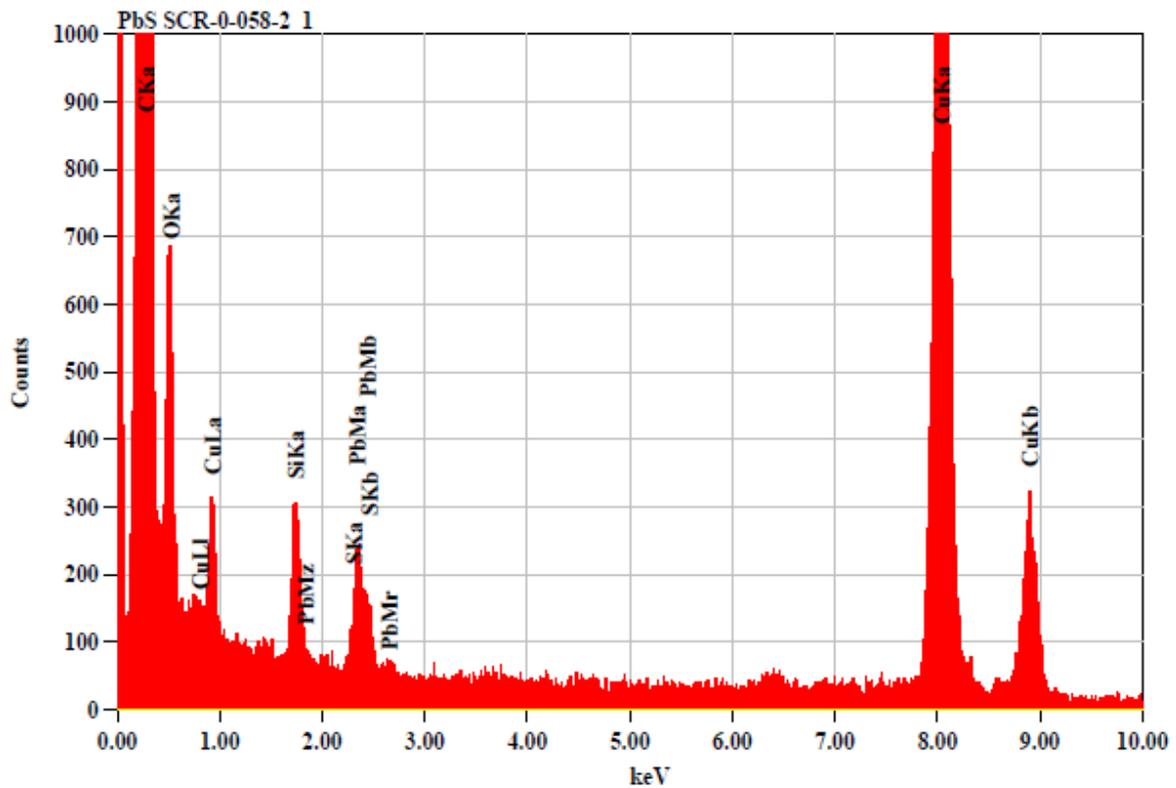
Abbildung 72: Ableitung der Sprungfunktion und Ermittlung der Bodensteinzahl durch Näherung

Das interne Volumen des Chips inklusive des Schlauchstücks am Ende des Reaktors hat ein Gesamtvolumen von 6.3 ml. Bei einer Flussgeschwindigkeit von 9 ml/min entspricht eine Verweilzeit 42 sec. Diese wurde in der Sprungfunktionsgrafik als rote, senkrechte Linie

markiert und entspräche dem Verlauf eines idealen Strömungsrohrs. Der erste detektierte Spurstoff hat nach 36 Sekunden, also  $0.86 \tau$  den Reaktor verlassen. Bei  $\tau=1$  haben 56% der eintretenden Partikel den Reaktor wieder verlassen, bei  $1.07 \tau$  sind 90%. Nach einer Verweilzeit ist ebenfalls der Wendepunkt der Kurve zu erkennen. Der Verlauf der ermittelten Sprungfunktion kann gut mit einem idealen Strömungsrohr verglichen werden.

Die Ableitung der erhaltenen Sprungfunktion (vgl. Gleichung 7) ist in Abbildung 72 graphisch dargestellt. Nach Gleichung 8 kann über eine Näherung die Bodensteinzahl ermittelt werden. Die treffendste Näherung wird mit einer Bodensteinzahl von 230 erreicht, dies bedeutet, dass die axiale Dispersion vernachlässigbar ist (vgl. 3.6.3.3) die Strömung wird einen pfropfenförmigen Charakter besitzen.

### 10.1.2 EDX-Messung zu PbS-Nanopartikeln



File: PbS SCR-0-058-2\_1.edx  
 Specimen ID: PbS SCR-0-058-2\_1  
 Date: 12/5/2013 3:51:43 PM

Acquisition Parameter

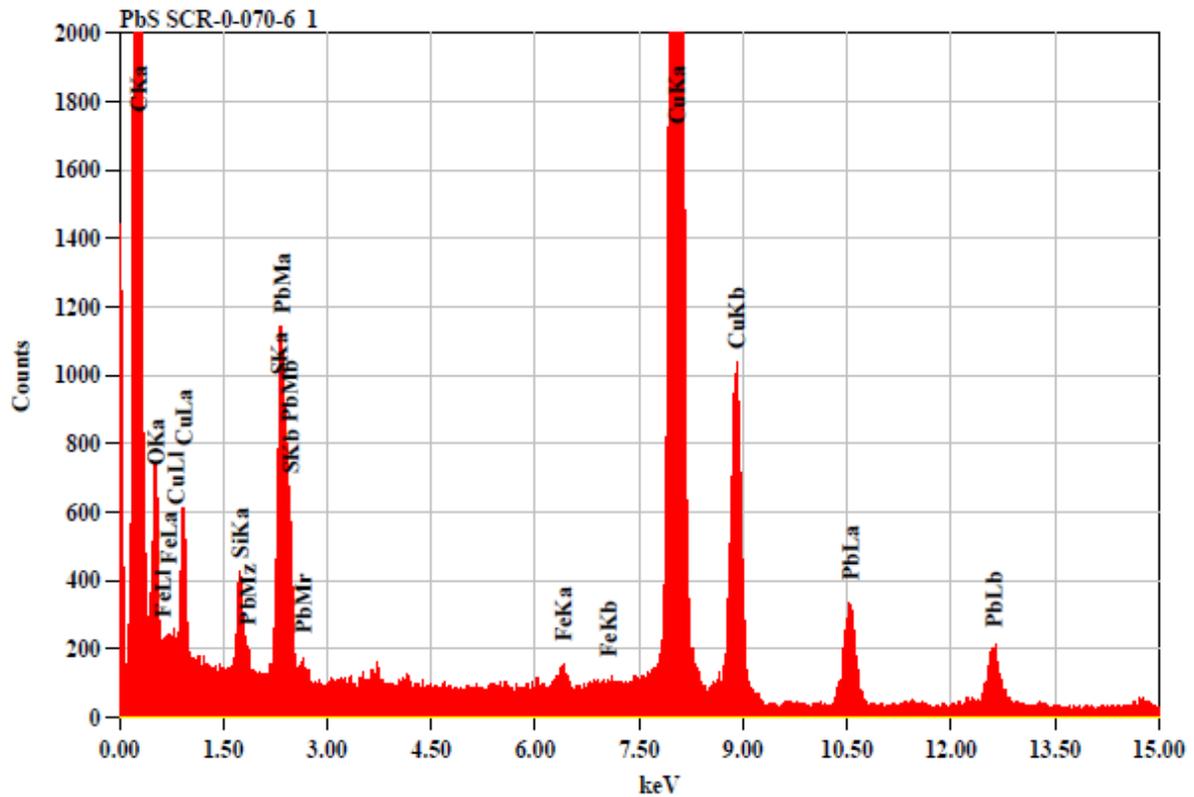
|              |              |               |                   |
|--------------|--------------|---------------|-------------------|
| Acc. Voltage | : 200.0 kV   | Probe Current | : 1.00000 nA      |
| Real Time    | : 238.92 sec | Dead Time     | : 13 %            |
| Live Time    | : 207.03 sec | Counting Rate | : 1360 Counts/sec |
| Preset       | : Off        |               |                   |
| Energy Range | : 0 - 20 keV | PHA Mode      | : T4              |

Thin Film Standardless Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.5907

| Element      | (keV)      | Mass%  | Counts  | Error% | Atom%  | Compound | Mass% | Cation | K      |
|--------------|------------|--------|---------|--------|--------|----------|-------|--------|--------|
| C K*         | (Excluded) |        |         |        |        |          |       |        |        |
| O K*         | (Excluded) |        |         |        |        |          |       |        |        |
| Si K*        | (Excluded) |        |         |        |        |          |       |        |        |
| S K*         | 2.307      | 5.63   | 553.45  | 4.91   | 27.84  |          |       |        | 0.2448 |
| Cu K*        | (Excluded) |        |         |        |        |          |       |        |        |
| Pb M* (Ref.) | 2.342      | 94.37  | 2269.65 | 1.99   | 72.16  |          |       |        | 1.0000 |
| Total        |            | 100.00 |         |        | 100.00 |          |       |        |        |

Abbildung 73: EDX-Messung (oben) und Messergebnisse einer PbS-Probe mit einem Partikeldurchmesser von ca. 3 nm,



File: PbS SCR-0-070-6 1.ede  
 Specimen ID: PbS SCR-0-070-6\_1  
 Date: 11/29/2013 3:26:29 PM

Acquisition Parameter

|              |              |               |                   |
|--------------|--------------|---------------|-------------------|
| Acc. Voltage | : 200.0 kV   | Probe Current | : 1.00000 nA      |
| Real Time    | : 295.69 sec | Dead Time     | : 18 %            |
| Live Time    | : 240.22 sec | Counting Rate | : 1876 Counts/sec |
| Preset       | : Off        |               |                   |
| Energy Range | : 0 - 20 keV | PHA Mode      | : T4              |

Thin Film Standardless Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.4107

| Element | (keV)     | Mass%      | Counts | Error%   | Atom% | Compound | Mass% | Cation | K      |
|---------|-----------|------------|--------|----------|-------|----------|-------|--------|--------|
| C       | K*        | (Excluded) |        |          |       |          |       |        |        |
| O       | K*        | (Excluded) |        |          |       |          |       |        |        |
| Si      | K*        | (Excluded) |        |          |       |          |       |        |        |
| S       | K*        | 2.307      | 7.37   | 3586.25  | 0.57  | 33.97    |       |        | 0.2448 |
| Fe      | K*        | (Excluded) |        |          |       |          |       |        |        |
| Cu      | K*        | (Excluded) |        |          |       |          |       |        |        |
| Pb      | M* (Ref.) | 2.342      | 92.63  | 11029.26 | 0.31  | 66.03    |       |        | 1.0000 |
| Total   |           | 100.00     |        |          |       | 100.00   |       |        |        |

Abbildung 74: EDX-Messung (oben) und Messergebnisse einer PbS-Probe mit einem Partikeldurchmesser von ca. 7 nm

### 10.1.3 Langzeitmessung von PbS

Im Folgenden sind die ausführlichen Messdaten aus den Absorptions- und Emissionsmessungen sowie sie daraus ermittelten FWHM-Werte für je 5 g PbS-Nanopartikel über einen Zeitraum von maximal 237 Tagen tabellarisch dargestellt. Eine Zusammenfassung sowie die Auswertung dieser Daten sind in 4.3.3 zu finden. Die Proben wurden in der Glovebox in braunen Schottflaschen gelagert und für jede Messung wie in 5.2.1 beschrieben, präpariert.

**Tabelle 15: Langzeitmessung eine PbS Probe mit Emissionsmaximum 1000 nm**

| 1000 nm (+/- 40 nm) |                           |   |              |              |                           |
|---------------------|---------------------------|---|--------------|--------------|---------------------------|
| Zeit<br>[Tage]      | Em <sub>max</sub><br>[nm] | $\Delta$ Em <sub>max</sub> <sup>0</sup><br>[nm] | FWHM<br>[nm] | FWHM<br>[eV] | Ab <sub>max</sub><br>[nm] |
| <b>0</b>            | 1001                      | 0   | 151          | 0.19         | 900                       |
| <b>55</b>           | 1005                      | 4   | 171          | 0.21         | 901                       |
| <b>98</b>           | 992                       | -9  | 157          | 0.20         | 901                       |
| <b>202</b>          | 984                       | -17   | 166          | 0.21         | 905                       |
| <b>237</b>          | 993                       | -8  | 174          | 0.22         | 905                       |
| <b>343</b>          | 1014                      | 13  | 161          | 0.20         | 904                       |

**Tabelle 16: Langzeitmessung eine PbS Probe mit Emissionsmaximum 1200 nm**

| 1200 nm (+/- 40 nm) |                           |   |              |              |                           |
|---------------------|---------------------------|---|--------------|--------------|---------------------------|
| Zeit<br>[Tage]      | Em <sub>max</sub><br>[nm] | $\Delta$ Em <sub>max</sub> <sup>0</sup><br>[nm] | FWHM<br>[nm] | FWHM<br>[eV] | Ab <sub>max</sub><br>[nm] |
| <b>0</b>            | 1215                      | 0   | 170          | 0.15         | 1135                      |
| <b>43</b>           | 1224                      | 8   | 179          | 0.15         | 1135                      |
| <b>86</b>           | 1217                      | 1   | 170          | 0.15         | 1139                      |
| <b>190</b>          | 1225                      | 9   | 195          | 0.16         | 1138                      |
| <b>225</b>          | 1224                      | 8   | 187          | 0.15         | 1140                      |
| <b>331</b>          | 1230                      | 14  | 187          | 0.15         | 1135                      |

**Tabelle 17: Langzeitmessung eine PbS Probe mit Emissionsmaximum 1400 nm**

| 1400 nm (+/- 40 nm) |                       |                               |              |              |                       |
|---------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------|--------------|-----------------------|
| Zeit<br>[Tage]      | $E_{m_{max}}$<br>[nm] | $\Delta E_{m_{max}0}$<br>[nm] | FWHM<br>[nm] | FWHM<br>[eV] | $A_{b_{max}}$<br>[nm] |
| <b>0</b>            | 1365                  | 0                             | 189          | 0.13         | 1314                  |
| <b>35</b>           | 1366                  | 1                             | 201          | 0.13         | 1317                  |
| <b>78</b>           | 1370                  | 5                             | 181          | 0.12         | 1319                  |
| <b>182</b>          | 1374                  | 9                             | 185          | 0.12         | 1322                  |
| <b>217</b>          | 1372                  | 7                             | 182          | 0.12         | 1321                  |
| <b>323</b>          | 1374                  | 9                             | 200          | 0.13         | 1316                  |

**Tabelle 18: Langzeitmessung eine PbS Probe mit Emissionsmaximum 1600 nm**

| 1600 nm (+/- 40 nm) |                       |                               |              |              |                       |
|---------------------|-----------------------|-------------------------------|--------------|--------------|-----------------------|
| Zeit<br>[Tage]      | $E_{m_{max}}$<br>[nm] | $\Delta E_{m_{max}0}$<br>[nm] | FWHM<br>[nm] | FWHM<br>[eV] | $A_{b_{max}}$<br>[nm] |
| <b>0</b>            | 1575                  | 0                             | 165          | 0.08         | 1531                  |
| <b>35</b>           | 1570                  | -5                            | n.b.         | n.b.         | 1529                  |
| <b>78</b>           | 1575                  | 0                             | n.b.         | n.b.         | 1531                  |
| <b>182</b>          | 1580                  | 5                             | n.b.         | n.b.         | 1533                  |
| <b>217</b>          | 1576                  | 1                             | n.b.         | n.b.         | 1536                  |
| <b>323</b>          | 1580                  | 5                             | n.b.         | n.b.         | 1531                  |

#### 10.1.4 Ergebnisse zur Oberflächenbelegung der PbS-Nanopartikel

Um einen Vergleich mit den experimentell erhaltenen Messergebnissen zu ermöglichen, muss der anorganische Anteil an der Gesamtmasse eines Partikels inklusive Liganden in Abhängigkeit von der Belegung berechnet werden. Die Oberfläche der Partikel berechnet sich aus:

$$A = \pi * d^2 \quad (12)$$

Das Volumen wird wie folgt errechnet:

$$V = \frac{4}{3}\pi * r^3 \quad (13)$$

Zur Bestimmung der Masse der Partikel wird das Volumen mit der Dichte von Bleisulfid ( $7.5 \text{ g/cm}^3$ ) multipliziert.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 19 für Partikel mit Durchmessern von 3 – 8 nm zusammengefasst.

Tabelle 19: Berechnungen zu PbS-Nanopartikeln unterschiedlicher Größen

| Durchmesser<br>PbS-NP [nm] | Oberfläche<br>PbS-NP [nm <sup>2</sup> ] | Volumen<br>PbS-NP [nm <sup>3</sup> ] | Masse<br>PbS-NP [g]   |
|----------------------------|---|--------------------------------------|-----------------------|
| 3                          | 28.3                                    | 14.1                                 | $1.06 \cdot 10^{-19}$ |
| 4                          | 50.2                                    | 33.5                                 | $2.51 \cdot 10^{-19}$ |
| 5                          | 78.5                                    | 65.4                                 | $4.91 \cdot 10^{-19}$ |
| 6                          | 113.0                                   | 113.0                                | $8.48 \cdot 10^{-19}$ |
| 7                          | 153.9                                   | 113.0                                | $1.35 \cdot 10^{-18}$ |
| 8                          | 201.0                                   | 267.9                                | $2.01 \cdot 10^{-18}$ |

Die organische Masse berechnet sich aus dem Produkt der ermittelten Partikeloberfläche  $A$ , der Anzahl an Ölsäuremolekülen pro  $\text{nm}^2$   $N$  und dem Molekulargewicht der Ölsäure  $m$  dividiert durch die Avogadro-Konstante  $N_A$ .

$$M_{Org} = \frac{A * N * m_{OA}}{N_A} \quad (14)$$

Tabelle 20 enthält die Massenberechnungen der Organik von PbS-Nanopartikeln mit Durchmessern von 3 – 8 nm für verschiedene Anzahlen an Ölsäuremolekülen pro  $\text{nm}^2$  Partikeloberfläche.

**Tabelle 20: Berechnung zum Organikanteil von PbS-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe**

|                            | Für 2N<br>Moleküle<br>OA/nm <sup>2</sup> | Für 3N<br>Moleküle<br>OA/nm <sup>2</sup> | Für 5N<br>Moleküle<br>OA/nm <sup>2</sup> | Für 7N<br>Moleküle<br>OA/nm <sup>2</sup> | Für 9N<br>Moleküle<br>OA/nm <sup>2</sup> |
|----------------------------|--|--|--|--|--|
| Durchmesser<br>PbS-NP [nm] | Masse<br>Organik [g]                     |
| <b>3</b>                   | 2.66*10 <sup>-20</sup>                   | 3.98*10 <sup>-20</sup>                   | 6.64*10 <sup>-20</sup>                   | 9.3e*10 <sup>-20</sup>                   | 1.20*10 <sup>-19</sup>                   |
| <b>4</b>                   | 4.72*10 <sup>-20</sup>                   | 7.08*10 <sup>-20</sup>                   | 1.18*10 <sup>-19</sup>                   | 1.65*10 <sup>-19</sup>                   | 2.13*10 <sup>-19</sup>                   |
| <b>5</b>                   | 7,38*10 <sup>-20</sup>                   | 1.11*10 <sup>-19</sup>                   | 1.84*10 <sup>-19</sup>                   | 2.58*10 <sup>-19</sup>                   | 3.32*10 <sup>-19</sup>                   |
| <b>6</b>                   | 1.06*10 <sup>-19</sup>                   | 1.59*10 <sup>-19</sup>                   | 2.66*10 <sup>-19</sup>                   | 3.72*10 <sup>-19</sup>                   | 4.78*10 <sup>-19</sup>                   |
| <b>7</b>                   | 1.45*10 <sup>-19</sup>                   | 2.17*10 <sup>-19</sup>                   | 3.62*10 <sup>-19</sup>                   | 5.06*10 <sup>-19</sup>                   | 6.51*10 <sup>-19</sup>                   |
| <b>8</b>                   | 1.89*10 <sup>-19</sup>                   | 2.83*10 <sup>-19</sup>                   | 4.72*10 <sup>-19</sup>                   | 6.61*10 <sup>-19</sup>                   | 8.50*10 <sup>-19</sup>                   |

### 10.1.5 Durchflussmessung HNP-Pumpen mzs-7255

Die Durchflussmenge der Pumpen wurde in regelmäßigen Abständen durchgeführt. Dazu wurden für 60 Sekunden bei Drehzahlen zwischen 40 und 1000 U/min Octadecen gefördert und das aufgefangene Volumen gewogen. Die Messung wurde jeweils dreimal und ebenfalls in entgegengesetzter Geschwindigkeitsrichtung durchgeführt. Abbildung 75 zeigt die aus der Drehzahl der Pumpen ermittelte Durchflussmenge in ml/min.

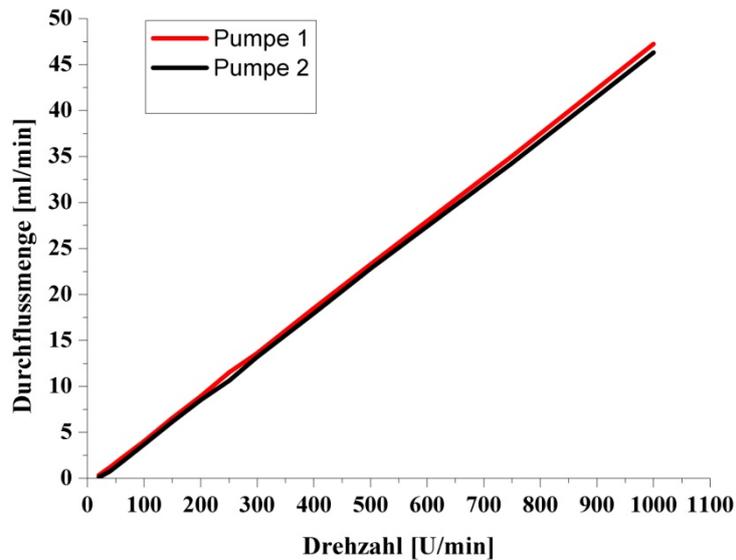


Abbildung 75: Ermittelte Durchflussmenge HNP-Pumpen mzs-7255

### 10.1.6 Verwendete Mischkammern

Die folgenden Abbildung 76 und Abbildung 77 zeigen die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Mischkammern der Firma Micronit. Passend zu den Rahmengrößen wurden von der Firma Horst Heizelemente Heizmanschetten angefertigt, die die Mischstruktur von beiden Seiten über ein externes Thermoelement beheizt.



Abbildung 76: Micronit 1507 in Metallrahmen und passend angefertigter Heizmanschette (links geschlossene Manschette, rechts aufgeklappt)



Abbildung 77: angeschlossener Micronit 1515.4



## 10.2 Verwendete Chemikalien

### Blei(II)acetat-Trihydrat (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pb)

|  |                              |                          |
|--|------------------------------|--------------------------|
| CAS Nummer: 6080-56-4                        | Vertrieb: Sigma Aldrich      | Reinheit: $\geq 99.99\%$ |
| H-Sätze: 351-360FD-373-410                   | P-Sätze: 281-273-308/313-314 |                          |
| Molekulargewicht: 325.28 g•mol <sup>-1</sup> |                              |                          |
| Dichte: 3.25 g•cm <sup>-3</sup>              | Schmelzpunkt: 75°C           |                          |

### Blei(II)bromid (PbBr<sub>2</sub>)

|  |                              |                       |
|--|------------------------------|-----------------------|
| CAS Nummer: 10031-22-8                       | Vertrieb: ABCR               | Reinheit: $\geq 98\%$ |
| H-Sätze: 302-332-360-373-410                 | P-Sätze: 201-273-308/313-501 |                       |
| Molekulargewicht: 367.01 g•mol <sup>-1</sup> |                              |                       |
| Dichte: 6.66 g•cm <sup>-3</sup>              | Schmelzpunkt: 373°C          |                       |

### Blei(II)chlorid (PbCl<sub>2</sub>)

|  |                         |                       |
|--|-------------------------|-----------------------|
| CAS Nummer: 7758-95-4                        | Vertrieb: Sigma Aldrich | Reinheit: $\geq 98\%$ |
| H-Sätze: 360Df-302-332-373-410               | P-Sätze: 201-273-314    |                       |
| Molekulargewicht: 278.10 g•mol <sup>-1</sup> |                         |                       |
| Dichte: 5.85 g•cm <sup>-3</sup>              | Schmelzpunkt: 500°C     |                       |

### 1,4-Butandithiol (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>(SH)<sub>2</sub>)

|  |                          |               |
|--|--------------------------|---------------|
| CAS Nummer: 1191-08-8                        | Vertrieb: Sigma-Aldrich  | Reinheit: 97% |
| H-Sätze: 315-319-335                         | P-Sätze: 261-305/351/338 |               |
| Molekulargewicht: 122.25 g•mol <sup>-1</sup> |                          |               |
| Dichte: 1.04 g•cm <sup>-3</sup>              | Siedepunkt: 195°C        |               |

### Bromwasserstoff (HBr) (48 wt% in Wasser)

|   |  |  |
|---|--|--|
| CAS Nummer: 10035-10-6                      | Vertrieb: Sigma Aldrich                                  |  |
| H-Sätze: 22-314-280-335                     | P-Sätze: 260-280-304/340-303/361/353-305/351/338-405-403 |  |
| Molekulargewicht: 80.91 g•mol <sup>-1</sup> |  |  |
| Dichte: 3.65 g•cm <sup>-3</sup>             |  |  |

### Chlorbenzol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl)

|  |                         |                         |
|--|-------------------------|-------------------------|
| CAS Nummer: 108-90-7                         | Vertrieb: Sigma Aldrich | Reinheit: $\geq 99.5\%$ |
| H-Sätze: 10-20-51/53                         | P-Sätze: 2-24/25-61     |                         |
| Molekulargewicht: 112.56 g•mol <sup>-1</sup> |                         |                         |
| Dichte: 1.11 g•cm <sup>-3</sup>              | Siedepunkt: 132°C       |                         |

### Diphenylether (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O)

|  |                         |                  |
|--|-------------------------|------------------|
| CAS Nummer: 101-84-8                         | Vertrieb: Sigma Aldrich | Reinheit: ≥99%   |
| H-Sätze: 36/37-51/53                         | P-Sätze: 60-61          |                  |
| Molekulargewicht: 170.21 g•mol <sup>-1</sup> |                         |                  |
| Dichte: 1.07 g•cm <sup>-3</sup>              | Schmelzpunkt: 26.9°C    | Siedepunkt: 258° |

### Essigsäure (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)

|   |  |                  |
|---|--|------------------|
| CAS Nummer: 64-19-7                         | Vertrieb: Sigma-Aldrich                      | Reinheit: ≥99.7% |
| H-Sätze: 226-314                            | P-Sätze: 280-301/330/331-307/310-305/351/338 |                  |
| Molekulargewicht: 60.05 g•mol <sup>-1</sup> |  |                  |
| Dichte: 1.05 g•cm <sup>-3</sup>             | Siedepunkt: 118°C                            |                  |

### 1,2-Ethandithiol (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(SH)<sub>2</sub>)

|   |  |                |
|---|--|----------------|
| CAS Nummer: 540-63-6                        | Vertrieb: Sigma-Aldrich                          | Reinheit: ≥98% |
| H-Sätze: 226-301-310/330-319                | P-Sätze: 260-280-284-301/310-302/350-305/351/338 |                |
| Molekulargewicht: 94.20 g•mol <sup>-1</sup> |  |                |
| Dichte: 1.12 g•cm <sup>-3</sup>             | Siedepunkt: 144°C                                |                |

### Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)

|   |                         |                  |
|---|-------------------------|------------------|
| CAS Nummer: 64-17-5                         | Vertrieb: Sigma-Aldrich | Reinheit: ≥99.8% |
| H-Sätze: 225                                | P-Sätze: 210            |                  |
| Molekulargewicht: 46.07 g•mol <sup>-1</sup> |                         |                  |
| Dichte: 0.79 g•cm <sup>-3</sup>             | Siedepunkt: 78°C        |                  |

### 1,6-Hexandithiol (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(SH)<sub>2</sub>)

|  |                         |               |
|--|-------------------------|---------------|
| CAS Nummer: 1191-43-1                        | Vertrieb: Sigma-Aldrich | Reinheit: 96% |
| Molekulargewicht: 150.31 g•mol <sup>-1</sup> |                         |               |
| Dichte: 0,98 g•cm <sup>-3</sup>              | Siedepunkt: 240°C       |               |

### n-Hexan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)

|  |                         |                |
|--|-------------------------|----------------|
| CAS Nummer: 110-54-3                             | Vertrieb: Sigma Aldrich | Reinheit: ≥99% |
| H-Sätze: 225-361f-304-373-315-336-411            |                         |                |
| P-Sätze: 210-240-273-301/310-331-302/352-403/235 |                         |                |
| Molekulargewicht: 86.18 g•mol <sup>-1</sup>      |                         |                |
| Dichte: 0.66 g•cm <sup>-3</sup>                  | Siedepunkt: 69°C        |                |

### Methanol (CH<sub>4</sub>O)

|   |                              |                  |
|---|------------------------------|------------------|
| CAS Nummer: 67-56-1                         | Vertrieb: Sigma Aldrich      | Reinheit: ≥99.8% |
| H-Sätze: 225-331-311-301-370                | P-Sätze: 210-233-280-302/352 |                  |
| Molekulargewicht: 32.04 g•mol <sup>-1</sup> |                              |                  |
| Dichte: 0.79 g•cm <sup>-3</sup>             | Siedepunkt: 65°C             |                  |

### Methylamin (33 wt% in Ethanol) (CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)

CAS Nummer: 74-89-5                      Vertrieb: Sigma Aldrich  
H-Sätze: 225-302-314-335              P-Sätze: 210-261-280-305/351/338-310  
Molekulargewicht: 31.06 g•mol<sup>-1</sup>  
Dichte: 0.756 g•cm<sup>-3</sup>

### N-Methylformamid (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO)

CAS Nummer: 123-39-7                      Vertrieb: ABCR                      Reinheit: 99%  
H-Sätze: 360D-312                      P-Sätze: 201-280-308/313  
Molekulargewicht: 59.07 g•mol<sup>-1</sup>  
Dichte: 1.00 g•cm<sup>-3</sup>

### 1-Oktadecen (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>)

CAS Nummer: 112-88-9                      Vertrieb: Merck                      Reinheit: ≥91%  
H-Sätze: 304                      P-Sätze: 301-310/331  
Molekulargewicht: 252.48 g•mol<sup>-1</sup>  
Dichte: 0.79 g•cm<sup>-3</sup>                      Schmelzpunkt: 14-18°C              Siedepunkt: 315°C

### 1,8-Oktandithiol (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>(SH)<sub>2</sub>)

CAS Nummer: 1191-62-4                      Vertrieb: Sigma-Aldrich              Reinheit: ≥98%  
H-Sätze: 302  
Molekulargewicht: 178.36 g•mol<sup>-1</sup>  
Dichte: 0.97 g•cm<sup>-3</sup>                      Siedepunkt: 269°C

### Ölsäure (cis-9-Octadecansäure) (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>)

CAS Nummer: 112-80-1                      Vertrieb: Sigma Aldrich              Reinheit: ≥90%  
Molekulargewicht: 282.46 g•mol<sup>-1</sup>  
Dichte: 0.89 g•cm<sup>-3</sup>                      Schmelzpunkt: 17°C              Siedepunkt: 360°C

### Oleylamin (cis-9-Octadecylamin) (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>N)

CAS Nummer: 112-90-3                      Vertrieb: Julius Hoesch  
H-Sätze: 314-400                      P-Sätze: 273-280-305/351/338-310  
Molekulargewicht: 267.49 g•mol<sup>-1</sup>  
Dichte: 0.81 g•cm<sup>-3</sup>                      Schmelzpunkt: 21°C              Siedepunkt: 364°C

### Squalen (C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>)

CAS Nummer: 111-02-4                      Vertrieb: Squapure, Sophim              Reinheit: ≥99%  
Molekulargewicht: 410.71 g•mol<sup>-1</sup>  
Dichte: 0.86 g•cm<sup>-3</sup>                      Schmelzpunkt: -0.5°C              Siedepunkt: 275°C

### Tetrachlorethylen (C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>)

CAS Nummer: 127-18-4                      Vertrieb: Sigma Aldrich                      Reinheit: ≥99%  
H-Sätze: 351-411                              P-Sätze: 273-281  
Molekulargewicht: 165.83 g•mol<sup>-1</sup>  
Dichte: 1.62 g•cm<sup>-3</sup>                              Siedepunkt: 121°C

### Toluol (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)

CAS Nummer: 108-88-3                      Lieferant: Sigma Aldrich                      Reinheit: ≥99.7%  
H-Sätze: 225-361d-304-373-315-336      P-Sätze: 210-301/310-331-302/352  
Molekulargewicht: 92.14 g•mol<sup>-1</sup>  
Dichte: 0.87 g•cm<sup>-3</sup>                              Siedepunkt: 111°C

### Bis-(trimethylsilyl)-sulfid ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiSSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)

CAS Nummer: 3385-94-2                      Vertrieb: STREM Chemicals                      Reinheit: 99%  
H-Sätze: 226-301-311-331                      P-Sätze: 361-280-301/310-311  
Molekulargewicht: 178.44 g•mol<sup>-1</sup>  
Dichte: 0.85 g•cm<sup>-3</sup>                              Siedepunktpunkt: 164°C

### Tri-*n*-octylphosphin (C<sub>24</sub>H<sub>51</sub>P)

CAS Nummer: 4731-53-7                      Lieferant: Cytec; Sigma Aldrich                      Reinheit: min. ≥90%  
H-Sätze: 314                                      P-Sätze: 280-305/351/338-310  
Molekulargewicht: 370.64 g•mol<sup>-1</sup>  
Dichte: 0.83 g•cm<sup>-3</sup>                              Siedepunkt: 284-291°C

## 10.3 Gefahren- und Sicherheitshinweise



### GEFAHRENHINWEISE (H-Sätze)

#### H200-Reihe:      Physikalische Gefahren

|      |  |
|------|--|
| H200 | Instabil, explosiv   |
| H201 | Explosiv, Gefahr der Massenexplosion.  |
| H202 | Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke.                         |
| H203 | Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.         |
| H204 | Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke.                              |
| H205 | Gefahr der Massenexplosion bei Feuer.  |
| H220 | Extrem entzündbares Gas.   |
| H221 | Entzündbares Gas.  |
| H222 | Extrem entzündbares Aerosol.   |
| H223 | Entzündbares Aerosol.  |
| H224 | Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar.   |
| H225 | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar.   |
| H226 | Flüssigkeit und Dampf entzündbar.  |
| H228 | Entzündbarer Feststoff.  |
| H240 | Erwärmung kann Explosion verursachen.  |
| H241 | Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen.                                       |
| H242 | Erwärmung kann Brand verursachen.  |
| H250 | Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst.                                       |
| H251 | Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.  |
| H252 | In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten.                         |
| H260 | In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können. |
| H261 | In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.                                    |
| H270 | Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.                              |
| H271 | Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.                       |
| H272 | Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.   |
| H280 | Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.                               |
| H281 | Enthält tiefgekühltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -Verletzungen verursachen.     |
| H290 | Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.   |

### **H300-Reihe: Gesundheitsgefahren**

|         |  |
|---------|--|
| H300    | Lebensgefahr bei Verschlucken.   |
| H301    | Giftig bei Verschlucken.   |
| H302    | Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.   |
| H304    | Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.   |
| H310    | Lebensgefahr bei Hautkontakt.  |
| H311    | Giftig bei Hautkontakt.  |
| H312    | Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.  |
| H314    | Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.  |
| H315    | Verursacht Hautreizungen.  |
| H317    | Kann allergische Hautreaktionen verursachen.   |
| H318    | Verursacht schwere Augenschäden.   |
| H319    | Verursacht schwere Augenreizung.   |
| H330    | Lebensgefahr bei Einatmen.   |
| H331    | Giftig bei Einatmen.   |
| H332    | Gesundheitsschädlich bei Einatmen.   |
| H334    | Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.  |
| H335    | Kann die Atemwege reizen.  |
| H336    | Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.   |
| H340    | Kann genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).  |
| H341    | Kann vermutlich genetische Defekte verursachen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).   |
| H350    | Kann Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).  |
| H350 i  | Kann bei Einatmen Krebs erzeugen.  |
| H351    | Kann vermutlich Krebs erzeugen (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).   |
| H360    | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).            |
| H360 F  | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.  |
| H360 D  | Kann das Kind im Mutterleib schädigen.   |
| H360 FD | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann das Kind im Mutterleib schädigen.   |
| H360 Fd | Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.  |
| H360 Df | Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.  |
| H361    | Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen (konkrete Wirkung angeben, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass die Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |
| H361 f  | Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.   |
| H361 d  | Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.  |

|         |  |
|---------|--|
| H361 fd | Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen. Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen.   |
| H362    | Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.   |
| H370    | Schädigt die Organe (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).  |
| H371    | Kann die Organe schädigen (oder alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) (Expositionsweg angeben, sofern schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).                                    |
| H372    | Schädigt die Organe (alle betroffenen Organe nennen) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht).                       |
| H373    | Kann die Organe schädigen (alle betroffenen Organe nennen, sofern bekannt) bei längerer oder wiederholter Exposition (Expositionsweg angeben, wenn schlüssig belegt ist, dass diese Gefahr bei keinem anderen Expositionsweg besteht). |

#### **H400-Reihe: Umweltgefahren**

|      |  |
|------|--|
| H400 | Sehr giftig für Wasserorganismen.                                    |
| H410 | Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.          |
| H411 | Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.              |
| H412 | Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.           |
| H413 | Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung. |

#### **Ergänzende Gefahrenmerkmale und Kennzeichnungselemente (EUH-Sätze)**

|         |  |
|---------|--|
| EUH 001 | In trockenem Zustand explosiv.   |
| EUH 006 | Mit und ohne Luft explosionsfähig.   |
| EUH 014 | Reagiert heftig mit Wasser.  |
| EUH 018 | Kann bei Verwendung explosionsfähige/ entzündbare Dampf/ Luft-Gemische bilden.   |
| EUH 019 | Kann explosionsfähige Peroxide bilden.   |
| EUH 044 | Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.  |
| EUH 029 | Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.  |
| EUH 031 | Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.   |
| EUH 032 | Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.  |
| EUH 066 | Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.  |
| EUH 070 | Giftig bei Berührung mit den Augen.  |
| EUH 071 | Wirkt ätzend auf die Atemwege.   |
| EUH 059 | Die Ozonschicht schädigend.  |
| EUH 201 | Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten. |

|         |   |
|---------|---|
| 201 A   | Achtung! Enthält Blei.  |
| EUH 202 | Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.                   |
| EUH 203 | Enthält Chrom(VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.   |
| EUH 204 | Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.  |
| EUH 205 | Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.  |
| EUH 206 | Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.                                 |
| EUH 207 | Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten. |
| EUH 208 | Enthält (Name des sensibilisierenden Stoffes). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.   |
| EUH 209 | Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.   |
| 209 A   | Kann bei Verwendung entzündbar werden.  |
| EUH 210 | Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.   |
| EUH 401 | Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.  |

## **SICHERHEITSHINWEISE (P-Sätze)**

### **P 100-Reihe: Allgemeines**

|      |  |
|------|--|
| P101 | Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten. |
| P102 | Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.  |
| P103 | Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.  |

### **P 200-Reihe: Prävention**

|      |   |
|------|---|
| P201 | Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.  |
| P202 | Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.                                |
| P210 | Von Hitze / Funken / offener Flamme / heißen Oberflächen fernhalten nicht rauchen.        |
| P211 | Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.                                 |
| P220 | Von Kleidung /.../ brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.                |
| P221 | Mischen mit brennbaren Stoffen /... unbedingt verhindern.                                 |
| P222 | Kontakt mit Luft nicht zulassen.  |
| P223 | Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern. |
| P230 | Feucht halten mit ...   |
| P231 | Unter inertem Gas handhaben.  |
| P232 | Vor Feuchtigkeit schützen.  |
| P233 | Behälter dicht verschlossen halten.   |
| P234 | Nur im Originalbehälter aufbewahren.  |
| P235 | Kühl halten.  |
| P240 | Behälter und zu befüllende Anlage erden.  |

|             |  |
|-------------|--|
| P241        | Explosionssgeschützte elektrische Betriebsmittel / Lüftungsanlagen / Beleuchtung /... verwenden. |
| P242        | Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.   |
| P243        | Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.  |
| P244        | Druckminderer frei von Fett und Öl halten.   |
| P250        | Nicht schleifen / stoßen /.../ reiben.   |
| P251        | Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.  |
| P260        | Staub / Rauch / Gas / Nebel / Dampf / Aerosol nicht einatmen.                                    |
| P261        | Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.                                      |
| P262        | Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.                          |
| P263        | Kontakt während der Schwangerschaft / und der Stillzeit vermeiden.                               |
| P264        | Nach Gebrauch ... gründlich waschen.   |
| P270        | Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.  |
| P271        | Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.   |
| P272        | Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.                         |
| P273        | Freisetzung in die Umwelt vermeiden.   |
| P280        | Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen.                         |
| P281        | Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.  |
| P282        | Schutzhandschuhe / Gesichtsschild / Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.                      |
| P283        | Schwer entflammbare / flammhemmende Kleidung tragen.   |
| P284        | Atemschutz tragen.   |
| P285        | Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.  |
| P231 + P232 | Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.  |
| P235 + P410 | Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.   |

### **P 300-Reihe: Reaktion**

|      |   |
|------|---|
| P301 | BEI VERSCHLUCKEN:   |
| P302 | BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT:                               |
| P303 | BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar):               |
| P304 | BEI EINATMEN:   |
| P305 | BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN:                                |
| P306 | BEI KONTAMINierter KLEIDUNG:                              |
| P307 | BEI EXPOSITION:   |
| P308 | BEI EXPOSITION ODER FALLS BETROFFEN:                      |
| P309 | BEI EXPOSITION ODER UNWOHLSEIN:                           |
| P310 | Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.         |
| P311 | GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.                |
| P312 | Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. |
| P313 | Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.    |

- P314 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P315 Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.
- P320 Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P321 Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P322 Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
- P330 Mund ausspülen.
- P331 KEIN Erbrechen herbeiführen.
- P332 Bei Hautreizung:
- P333 Bei Hautreizung oder -ausschlag:
- P334 In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.
- P335 Lose Partikel von der Haut abbürsten.
- P336 Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
- P337 Bei anhaltender Augenreizung:
- P338 Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen weiter ausspülen.
- P340 Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P341 Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P342 Bei Symptomen der Atemwege:
- P350 Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
- P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
- P352 Mit viel Wasser und Seife waschen.
- P353 Haut mit Wasser abwaschen / duschen.
- P360 Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
- P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
- P363 Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
- P370 Bei Brand:
- P371 Bei Großbrand und großen Mengen:
- P372 Explosionsgefahr bei Brand.
- P373 KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe / Gemische / Erzeugnisse erreicht.
- P374 Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
- P375 Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
- P376 Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
- P377 Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
- P378 ... zum Löschen verwenden.
- P380 Umgebung räumen.
- P381 Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
- P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.

|                    |  |
|--------------------|--|
| P391               | Verschüttete Mengen aufnehmen.   |
| P301 + P310        | BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.  |
| P301 + P312        | BEI VERSCHLUCKEN: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.  |
| P301 + P330 + P331 | BEI VERSCHLUCKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.   |
| P302 + P334        | BEI KONTAKT MIT DER HAUT: In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.   |
| P302 + P350        | BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.  |
| P302 + P352        | BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.   |
| P303 + P361 + P353 | BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.   |
| P304 + P340        | BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.                                       |
| P304 + P341        | BEI EINATMEN: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.                   |
| P305 + P351 + P338 | BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. |
| P306 + P360        | BEI KONTAKT MIT DER KLEIDUNG: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.                  |
| P307 + P311        | BEI EXPOSITION: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.   |
| P308 + P313        | BEI EXPOSITION ODER FALLS BETROFFEN: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.  |
| P309 + P311        | BEI EXPOSITION ODER UNWOHLSEIN: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.   |
| P332 + P313        | Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.  |
| P333 + P313        | Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.  |
| P335 + P334        | Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen / nassen Verband anlegen.   |
| P337 + P313        | Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.   |
| P342 + P311        | Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.   |
| P370 + P376        | Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.   |
| P370 + P378        | Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.  |
| P370 + P380        | Bei Brand: Umgebung räumen.  |
| P370 + P380 + P375 | Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.   |
| P371 + P380 + P375 | Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.                                   |

#### **P 400-Reihe: Aufbewahrung**

|      |                                     |
|------|-------------------------------------|
| P401 | ... aufbewahren.                    |
| P402 | An einem trockenen Ort aufbewahren. |

|             |  |
|-------------|--|
| P403        | An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.   |
| P404        | In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.   |
| P405        | Unter Verschluss aufbewahren.  |
| P406        | In korrosionsbeständigem /... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.      |
| P407        | Luftspalt zwischen Stapeln / Paletten lassen.  |
| P410        | Vor Sonnenbestrahlung schützen.  |
| P411        | Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C / ... aufbewahren.                                  |
| P412        | Nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.   |
| P413        | Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren |
| P420        | Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.  |
| P422        | Inhalt in / unter ... aufbewahren  |
| P402 + P404 | In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.                            |
| P403 + P233 | Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.                           |
| P403 + P235 | Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.  |
| P410 + P403 | Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.                       |
| P410 + P412 | Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.            |
| P411 + P235 | Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren                                |

**P 500-Reihe: Entsorgung**

|      |                                 |
|------|---------------------------------|
| P501 | Inhalt / Behälter ... zuführen. |
|------|---------------------------------|

## 10.4 Veröffentlichungen /Vorträge / Messen

Vorträge: TechConnect World Innovation Juni 2015, Washington DC

Titel: Influence of excitation on nucleation and growth during quantum dot synthesis in continuous flow

Nanax6 Mai 2014, Österreich

Titel: Synthesis of NIR-Emitting Semiconductor Nanoparticles in a Continuous Flow Reactor

Bunsentagung Mai 2014, Hamburg

Titel: Produktion von NIR-emittierenden Halbleiter-Nanopartikeln mittels kontinuierlicher Flusssynthese

Poster:

- QuantumDot13 Spanien
- EuroNanoForum Irland
- NANOCON, Tschechien



## 10.5 Danksagung

Mein Dank gilt Herr Professor Weller für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis promovieren zu dürfen und die Übertragung dieses vielseitigen, anwendungsnahen Themas. Ich danke Herr Professor Mews für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Desweiteren bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des Centrums für angewandte Nanotechnologie für die freundliche Aufnahme bei ihnen. Ich danke Jan für diverse kleine und große Hilfestellungen, die gemeinsame Entwicklung wilder Ideen, vielen geduldigen Kämpfen am Fluorolog, Kroko und der Versorgung mit Zucker im Notfall. Zudem möchte ich mich herzlich beim DOTeam für ihre Unterstützung bedanken sowie bei Katharina für jede Mittagspause und Dominique, die ganz tapfer viele meiner Bleisulfide verarbeitet hat.

Vielen Dank an den Arbeitskreis, insbesondere Conny und Christoph für den unermüdlichen Einsatz am „Patienten Fluorolog“ und Alex dafür, dass er meinen Partikeln eine Aufgabe in seinen Solarzellen gegeben hat. Ich danke euch für die tolle Zusammenarbeit und die nette Arbeitsatmosphäre in Euren Stockwerken.

Ich bedanke mich bei Andreas und Daniela für alle gemessenen Proben am Elektronenmikroskop, Almut Barck für die kristallographischen Messungen und Kathrin für diverse Hilfeinsätze.

Zudem möchte ich mich bei den Glasbläsern und der feinmechanischen Werkstatt für ihre kreative Arbeit und ihre schnellen sowie hilfsbereiten Einsätze bedanken.

Ein besonders großer Dank gilt Christoph und Daniel. Vielen Dank für all Eure Unterstützung, alle kurzen und langen, schwierigen aber auch witzigen Besprechungen, zahlreiche Anregungen und alles was ich von Euch in dieser Zeit lernen durfte. Zudem bedanke ich mich für die fleißige sowie sorgfältige Korrektur meiner Erstversion und allen Hilfestellungen wenn ich mich beim Schreiben etwas verlaufen habe.

Ich möchte mich ganz herzlichst bei meinen drei liebsten Freundinnen Öznur, Sinje, Marieke und meiner Schwester Majke bedanken. Ihr habt mich in dieser Zeit ganz wunderbar begleitet und einen unsagbar großen Anteil daran, dass die letzten Jahre so gut waren wie sie waren. Danke für jede Minute Freizeit mit Euch und dass ich mich immer auf euch verlassen kann.

Anna und Philine danke ich für die sportlichen und geistigen Auszeiten, die sie mir ermöglicht haben.

Mein größter Dank gilt jedoch meiner Mutter Christine ohne die ich nicht da stände wo ich jetzt stehen darf.

## 10.6 Lebenslauf

- 2011-2015 Promotion bei Prof. Dr. Horst Weller am Institut für physikalische Chemie der Universität Hamburg und dem Zentrum für angewandte Nanotechnologie (CAN GmbH)  
Titel: Herstellung von NIR-emittierenden Halbleiter Nanopartikeln mittels kontinuierlicher Flusssynthese
- 2011 Diplomarbeit bei Prof. Dr. Dieter Wöhrle am Institut für Makromolekulare Chemie und Materialwissenschaften in Zusammenarbeit mit dem Faserinstitut Bremen und dem Zentrum für angewandte Nanotechnologie  
Titel: Optimierung der Eigenschaften von schmelzgesponnen Polymerfasern durch den Einbau oberflächenmodifizierter Nanopartikel
- 2009 Auslandspraktikum an der technischen Universität Israel in Haifa, Technion
- 2008-2011 Studentische Hilfskraft am Faserinstitut Bremen (FIBRE) e.V. in Bremen
- 2008 Praktikum am Helmholtz-Zentrum für Polar- und Meeresforschung, Alfred-Wegener-Institut in Bremerhaven
- 2005-2011 Studium der Chemie an der Universität Bremen  
Abschluss: Diplom, Note: gut
- 2004-2005 Studium der Humanmedizin am Universitätsklinikum Eppendorf in Hamburg
- 2001-2004 Besuch des Beruflichen Gymnasiums für Gesundheit und Soziales in Lüneburg  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife, Note: 1.7
- 1995-2001 Besuch des Gymnasiums Wilhelm Raabe Schule in Lüneburg
- 1991-1995 Besuch der Grund- und Orientierungsstufe Lüne in Lüneburg
- Seit 2013 Mitglied in der deutschen Techniongesellschaft e.V.*



## **10.7 Erklärung**

Hiermit versichere ich, Katharina Poulsen, geboren am 15. November 1984 in Waiblingen, an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig durchgeführt habe. Alle verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind von mir als solche gekennzeichnet worden.

Diese Arbeit ist zuvor weder in gleicher noch ähnlicher Form einem Prüfungsausschuss zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt worden.

Hamburg, den 15.10.2015

Katharina Poulsen

