

## 8 Zusammenfassung

Es wurden positiv und negativ geladene CdS-Teilchen sowie negativ geladene Gold Nanoteilchen hergestellt. Es konnten keine stabilen Lösungen von positiv geladenen Gold Partikeln hergestellt werden, da die dafür notwendigen Stabilisatoren eine Aggregation der Cluster auslösen.

Der Einfluss der Reinigungsschritte (Dialyse) auf die Stabilität der mit Dimethylaminoethanthiol (DMAET) und mit Mercaptopropionsäure (MPS) stabilisierten CdS-Cluster und die Zusammensetzung der Lösungen wurden untersucht. Die Elementaranalyse hat ergeben, dass die dialysierten Lösungen aufgrund Gegenionen Kondensation einen höheren Anteil an Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen haben, als erwartet. Die Gegenionen Kondensation reduziert die Effektivladung der Partikel. Die Leitfähigkeitsmessungen haben gezeigt, dass die Effektivladung der MPS-stabilisierten Cluster zwischen pH 8 und pH 9 bei ca. 11 Ladungen pro Teilchen liegt. Nur 25% der funktionellen Gruppen auf der Teilchenoberfläche sind also dissoziiert. Gelelektrophoreseversuche bei pH-Werten, die in der Nähe der pK<sub>s</sub>-Werte der Stabilisatoren liegen, zeigen, dass die Partikel während der Dialyse einen Teil der Ligandenhülle und damit ihrer Ladung verlieren. Bei pH-Werten, die sich deutlich vom pK<sub>s</sub>-Wert des Stabilisators unterscheiden ist die Effektivladung der Teilchen unabhängig von der Anzahl der Dialyseschritte. Eine energetisch ungünstige hohe Ladungsdichte auf der Oberfläche der Partikel wird durch Gegenionen Kondensation verhindert.

Die Stabilität der MPS- und DMAET-stabilisierten Cluster ist unterschiedlich. Die schlechtere Stabilisierung der positiv geladenen Partikel zeigt sich in dem Wachstum dieser Teilchen während der Dialyse und konnte ebenfalls mit Gelelektrophorese, Absorptionsspektroskopie und dynamischer Lichtstreuung (DLS) nachgewiesen werden.

Die Bildung von Überstrukturen aus positiv und negativ geladenen Teilchen in Lösung wurde mit Streumethoden und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) nachgewiesen. Die Teilchen

bilden kleine Aggregate, solange ein Überschuss an einer Komponente vorhanden ist und fallen aus, wenn sie im Verhältnis 1:1 gemischt werden.

Das Aggregationsverhalten von Mischungen mit positiv und mit negativ geladenen CdS-Teilchen im Überschuss ist unterschiedlich. Mischungen mit positiv geladenen Teilchen im Überschuss bilden kleine Aggregate ( $d=4$  nm), die aus wenigen Nanopartikeln bestehen und deren Größe mit der Zeit weiter abnimmt, bis sie sich vollständig auflösen. Die Mischungen mit negativ geladenen Partikeln im Überschuss enthalten ebenfalls kleine Komplexe ( $d=4$  nm) und zusätzlich große Aggregate ( $d=90$  nm), die über einen längeren Zeitraum stabil bleiben. Dieses unterschiedliche Verhalten bezüglich der Stabilität und der Größe der Aggregate ist eine Folge der schwachen Bindung von DMAET an die Teilchenoberfläche und der verbrückenden Eigenschaften von MPS. Beide Faktoren beeinflussen den Stabilisator austausch zwischen den Partikeln. Sie spielen eine entscheidende Rolle auf dem Weg zum Gleichgewicht zwischen dem freien und dem gebundenen Stabilisator in den Mischungen. Mischungen von Teilchen mit unterschiedlichen Liganden haben das Bestreben die Stabilisatoren so lange auszutauschen, bis alle Partikel die gleiche, gemischte Ligandenhülle haben. Die Zusammensetzung dieser Ligandenhülle hängt von dem ursprünglichen Mischungsverhältnis der positiv und negativ geladenen Teilchen ab. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird, hängt davon ab, wie weit eine Mischung vom Gleichgewicht entfernt ist. Im Fall der hier untersuchten Mischungen aus positiv und negativ geladenen CdS-Teilchen kann die Störung des Gleichgewichts direkt mit der Menge der DMAET-stabilisierten Cluster korreliert werden. Deshalb verläuft der Stabilisator austausch am langsamsten in den Lösungen, die den größten Überschuss an negativ geladenen Partikeln enthalten. Somit sind Komplexe mit MPS-stabilisierten Teilchen als „Liganden“ stabiler, als die mit umgekehrtem Mischungsverhältnis der Bausteine.

Die Anordnung der CdS-Nanoteilchen in 3D-Überstrukturen wurde mit Pulverröntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Dabei stellte sich heraus,

dass eine Kontrolle der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen diesen Teilchen möglich ist. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Teilchen kann durch Erhöhung der Ionenstärke aufgehoben werden, so dass positiv und negativ geladene CdS-Cluster nebeneinander in Lösung vorliegen können, ohne zu aggregieren. Eine XRD-Untersuchung zeigt, dass eine langsame Fällung der Teilchen aus homogener Lösung durch Absenkung der Ionenstärke zur Ausbildung einer besseren Nahordnung führt, als eine schnelle Fällung, die beim Mischen der Lösungen von positiv und negativ geladenen Teilchen miteinander bei kleiner Ionenstärke erfolgt. Allerdings wird auch mit dieser verbesserten Fällungsmethode keine kristalline Struktur erhalten. Die Erklärung dafür zeigt die dynamische Lichtstreuung, mit der eine Aggregation von positiv geladenen Teilchen bei Erhöhung der Ionenstärke festgestellt werden konnte. Diese Aggregation ist darauf zurückzuführen, dass ein Teil der Stabilisatormoleküle bei der Erhöhung der Ionenstärke in Lösung geht. Die Destabilisierung löst eine sofortige Aggregation der positiv geladenen Partikel aus. Die Aggregation wird zusätzlich bei den Mischungen durch die Verbrückung der Teilchen durch die Mercaptopropionsäure gefördert. Parallel dazu erfolgt ein Stabilisator austausch. Dieser dauert mehrere Tage, da hier die Ausgangssituation nicht so weit vom Gleichgewicht entfernt ist, wie im Fall der Mischungen mit positiv geladenen Partikeln im Überschuss, in welchen der Stabilisator austausch nach wenigen Stunden fast komplett ist. Es ist also hauptsächlich die Aggregation der positiv geladenen Teilchen bei hoher Ionenstärke und nicht der langsame Stabilisator austausch, die es unmöglich macht die Fällung durch Absenkung der Ionenstärke so langsam durchzuführen, dass sich eine kristalline Struktur ausbildet.

Die Darstellung von stabilen Komplexen ist nur möglich, wenn zwischen den Bausteinen kein Stabilisator austausch stattfinden kann, der dafür sorgt, dass nach kurzer Zeit alle Partikel gleich geladen sind. Die Geschwindigkeit des Stabilisator austausches kann deutlich reduziert werden, wenn beide Bausteine ähnlich gut oder auch ähnlich schlecht stabilisiert sind. Dann befindet sich die Mischung solcher Teilchen nicht weit vom Gleichgewicht zwischen den freien und den gebundenen Liganden. Es

wird zwar eine Tendenz zur Vermischung der Ligandenhüllen geben, aber die geringe Geschwindigkeit dieses Prozesses wird eine Ausbildung von Komplexen erlauben, die längere Zeit stabil bleiben. Der Stabilisatorausaustausch kann unterbunden werden, wenn wenigstens eine der Teilchensorten, die miteinander gemischt werden, so stabilisiert ist, dass der Stabilisator die Teilchenoberfläche nicht verlassen kann, also z. B. silikatbeschichtete Nanopartikel oder Teilchen mit langkettigen Liganden. Solche stabile Partikel wären auch geeignet, um dreidimensionale Überstrukturen durch Absenkung der Ionenstärke aufzubauen.

## 9 Summary

Positively and negatively charged CdS and negatively charged gold nanoparticles have been synthesized. However, it was not possible to synthesize stable solutions of positively charged gold particles, because the used stabilizers initiated aggregation of the particles.

The effect of purification by dialysis on the stability and composition of the solutions of dimethylaminoethanethiol (DMAET)- and mercaptopropionic acid (MPS)-stabilized particles has been investigated. The elementary analysis showed, that the dialysed solution contained more  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions, than expected. This is explained by a counter ion condensation at the surface of the particles, which reduces the effective charge of the particles. The conductivity measurements show, that the effective charge of the MPS-stabilized cluster between pH 8.0 and pH 9.0 lies at 11 charges per particle. Only 25% of the functional groups of the particle surface are dissociated. Gel electrophoresis at pH values near the  $\text{pK}_s$  values of the stabilizing agents, shows, that the particles lose a part of their ligand shell, and consequently a part of their charge. At pH values far from the  $\text{pK}_s$  values of the stabilizing agents, all particles have the same effective charge. A high charge density of the particle surface is avoided in this way.

The MPS- and DMAET- stabilized cluster show different stability. As evidence for the less stabilized, positively charged particles serves their growth during dialysis. This effect could also be verified using gel electrophoresis, absorption spectroscopy, and dynamic light scattering (DLS).

The formation of superstructures of positively and negatively charged particles could be confirmed with DLS, small angle X-ray scattering (SAXS), and transmission electron microscopy (TEM). The particles form small aggregates, when mixed together with an excess of one component, and precipitate when mixed in a 1:1 ratio.

The aggregation behaviour of the mixtures differs, depending on which sort of particles is used in excess. Mixtures with an excess of positively

charged particles form small aggregates ( $d=4$  nm) consisting of only few nanoparticles that decrease in size, until they dissolve completely. The mixtures with an excess of negatively charged particles contain both small ( $d=4$  nm) and large ( $d=90$  nm) aggregates, remaining stable for a longer period of time. This different behaviour concerning the size and the stability of the aggregates originates from the weak bond of DMAET to the CdS surface and the cross-linking ability of MPS. Both affect the exchange of the stabilizer between the particles and play an important role in achieving the equilibrium between the free and the bound ligands in the mixtures. Mixtures of particles with different stabilizing agents tend to exchange ligands, until all of them have ligand shells of the same composition. This composition depends on the ratio of the positively and negatively charged particles. The time needed to achieve the equilibrium depends on how far from equilibrium the mixture is. In the case of the mixtures of positively and negatively charged particles studied here, the interference of the equilibrium correlates with the amount of the DMAET-stabilized particles. The exchange of the stabilizing agents occurs at the slowest rate in the solution containing the greatest amount of the negatively charged particles. Consequently, the complexes with MPS-stabilized particles as “ligands” are more stable than mixtures with the opposite mixing ratio.

The 3D assembly of the nanoparticles was investigated with powder X-ray diffraction (XRD). It was possible to control the electrostatic interaction between the particles. Increasing the ionic strength can reduce the Coulomb force between the particles so that positively and negatively charged particles can stay in solution, without aggregating. The XRD measurements show that the slow precipitation out of a homogenous solution by a slow reduction of the ionic strength results in a better low-range order, in comparison with that observed after a fast precipitation caused by mixing positively and negatively charged particles at low ionic strength. It must be said that even this improved precipitation method does not yield a crystalline structure. The explanation was found using DLS, which showed an aggregation of the positively charged particles at an increased ionic strength. The reason for aggregation is that the stabilizer leaves the surface of the particles more

easily at high ionic strength. This destabilization results in an immediate aggregation of the positively charged particles, aided by cross-linking with mercaptopropionic acid in the mixtures with the negatively charged particles. In addition to aggregation, an exchange of the stabilizer occurs within a few days, in contrast to the fast exchange of the stabilizers, being completed after a few hours, in the mixtures with an excess of positively charged particles. Thus, the aggregation of the positively charged particles, and not the exchange of the ligands is the reason, why no crystalline structure could be obtained by slowing down the precipitation ratio through adjustment of the ionic strength.

The formation of stable complexes is only possible when no exchange of the ligands occurs. The velocity of the stabilizer exchange can be reduced, by using particles which are either both well or both poorly stabilized. In fact, mixing such particles does not interfere much with the equilibrium between the free and the bound ligands. Although these mixtures will tend to mix their ligand shells, the slow rate of this process will allow a formation of complexes stable for a long period of time. Using at least one sort of particles with a ligand shell that cannot leave the surface, e.g., silica coated particles, or particles with ligands having long chains can prevent the exchange of stabilizers. These stable particles could also be suitable for forming 3D structures by adjusting the ionic strength.