

Zinkoxid-Nanopartikel: Herstellung und Fluoreszenz

Die großtechnische Herstellung von Zinkoxid-Nanopartikeln erfolgt im Allgemeinen durch Fällungsreaktionen von Zinksalzen im alkalischen Medium, was im Chemieunterricht und Schülerlabor mit Zinkacetat unter milden Bedingungen in Ethanol erfolgen kann. Die entstehenden Partikel mit einer Größe von 5,5 - 7 nm können durch eine, bei Zinkoxid nur in diesem Größenbereich auftretende, Fluoreszenz nachgewiesen werden^[1].

Geräte und Chemikalien: Ethanol (absolutiert), Natriumhydroxid-Plätzchen (NaOH), Zinkacetatdihydrat, Magnetrührer, Rückflusskühler, 250 mL Dreihalsrundkolben, Becherglas, Thermometer, Stativmaterial, Ölbad, UV-Lampe (Hanau Fluotest, 18 W).

Durchführung: Zunächst wird eine 0,2 M ethanolische NaOH-Lösung hergestellt, indem 0,28 g NaOH-Plätzchen in 35 mL Ethanol bei 40 °C unter stetigem Rühren in einem Becherglas gelöst werden. Parallel dazu werden in einem Dreihalsrundkolben 2,2 g Zinkacetatdihydrat in 100 mL Ethanol 10 Minuten bis zum vollständigen Lösen des Feststoffes bei 90 °C unter Rückfluss erhitzt und anschließend abgekühlt. Sobald die Temperatur der Lösung 60 °C beträgt wird langsam die ethanolische NaOH-Lösung zugegeben. Nach 15 Minuten wird die Lösung unter UV-Licht betrachtet. In einem weiteren Experiment wird ein Teil der Lösung nach einer Woche ebenfalls unter UV-Licht betrachtet.

Beobachtung: Unter UV-Licht zeigt die entstehende klare Lösung eine gelbe Lumineszenz (siehe Abb. 1b). Nach einigen Tagen wachsen an den Glaswänden des Kolbens sichtbare Kristalle, die Fluoreszenz hat deutlich an Intensität verloren. Abbildung 1c zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Zinkoxid-Nanopartikel nach einer Woche Kristallwachstum.

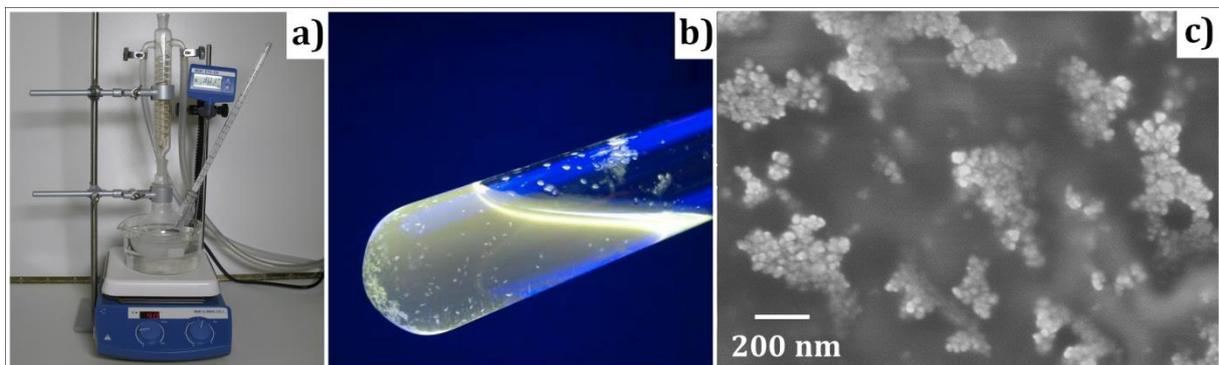
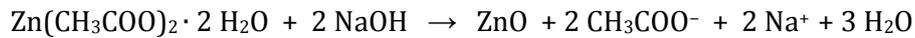


Abb. 1 - a) Versuchsaufbau zur Herstellung von Zinkoxid-Nanopartikeln b) Fluoreszenz von Zinkoxid-Nanopartikeln unter UV-Licht c) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Zinkoxid-Nanopartikeln.

Auswertung: Bei der Reaktion von Zinkacetatdihydrat mit Natriumhydroxid in Ethanol werden Zinkoxid-Nanopartikel durch eine Fällungsreaktion gewonnen.



Die unmittelbar nach dem Vermengen der Lösungen auftretende Fluoreszenz deutet auf das Vorhandensein von Zinkoxid-Nanopartikeln in einem Größenbereich von 5,5 – 7 nm hin. Die fachlichen Hintergründe zum Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Fluoreszenz von Zinkoxid-Nanopartikeln sind sehr komplex und fachwissenschaftlich noch nicht vollständig geklärt, sodass sie im Rahmen des Chemieunterrichts nur schwer vermittelt werden können. Es bietet sich daher an, die Fluoreszenz als spezifische Materialeigenschaft im Chemieunterricht zu behandeln, die mit Hilfe eines einfachen, didaktisch reduzierten Festkörperbändermodells gedeutet werden kann (siehe Abb. 2). Im Gegensatz zu großen (idealen) Kristallen werden bei nanoskaligen Partikeln zwischen Valenz- und Leitungsband zusätzliche Energieniveaus erzeugt, die u.a. auf Sauerstofffehlstellen im Festkörper zurückzuführen sind. Diese Energieniveaus, welche auch als Aktivatorzentren oder Lochtraps bezeichnet werden^[2], ermöglichen zusätzliche strahlungsemitternde Übergangsmöglichkeiten. Durch Anregung eines Elektrons in das Leitungsband mit UV-Licht wird ein Elektron-Loch-Paar (ein sog. Exziton) erzeugt (siehe Abb. 2a). Die anschließende Rekombination erfolgt über strahlungslose (Gitterschwingungen) und strahlungsemitternde Übergänge (Fluoreszenz), wobei letztere eine im Vergleich zum eingestrahlten Licht höhere Wellenlänge und damit geringere Energie (Rotverschiebung) aufweisen (siehe Abb. 2b).



Abb. 2 – Modell zur Fluoreszenz von halbleitenden Zinkoxid-Nanopartikeln; a) Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) mit UV-Licht. b) Rekombination unter Emission von Fluoreszenz-Strahlung, verändert nach^[3].

Der nach einer Woche beobachtete Intensitätsverlust der Fluoreszenz ist auf ein Wachstum dieser Partikel durch die sog. Ostwaldreifung zurückzuführen (siehe Abb. 3). Dieser Wachstumsprozess wird durch ein Oberflächengleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einzelner ZnO-Bausteine kontrolliert. Hierbei überwiegt bei kleineren Nanopartikeln die Desorption dieser Bausteine.^[3] Große Partikel hingegen wachsen, wodurch sich deren Oberflächenenergie zunehmend minimiert und daher immer mehr große (stabilere) Partikel in der Lösung entstehen, welche keine sichtbare Fluoreszenz aufweisen.

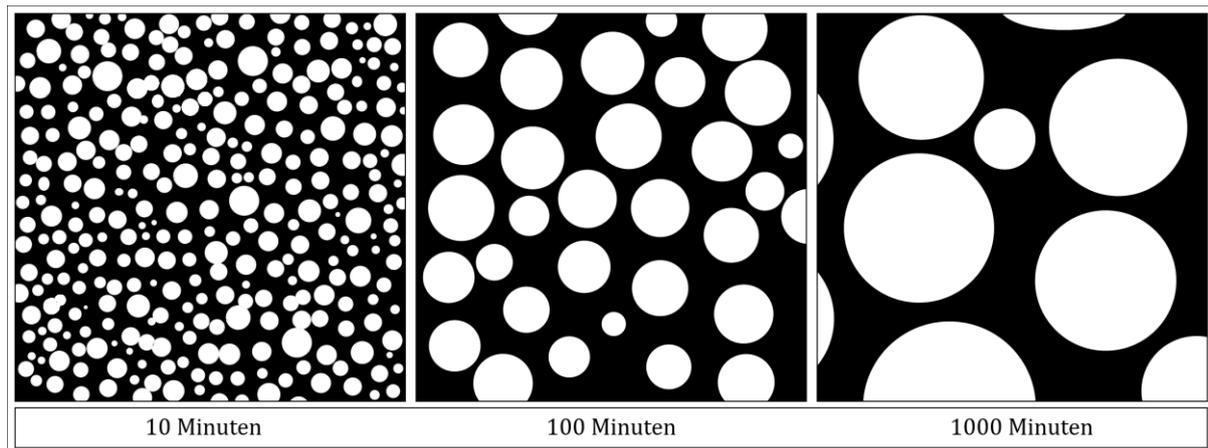


Abb. 3 - Modell des Partikelwachstums gemäß dem Prozess der Ostwaldreifung.

Literatur

- [1] H. Althues, Lumineszierende, transparente Nanokomposite: Synthese und Charakterisierung, *Dissertation*, TU Dresden **2007**.
- [2] J. Götze, *Kathodenlumineszenz-Mikroskopie und -Spektroskopie in den Geo- und Materialwissenschaften*, Wien **2002**.
- [3] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem.* **2002**, 114 (7), 1234.