

## Nanotechnologie-Reihe

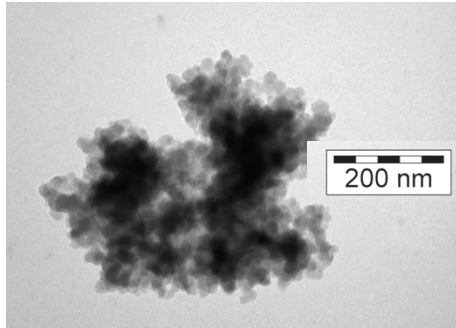
# Was ist das Besondere an Nanopartikeln

*– ein kolloidchemischer Blick –*

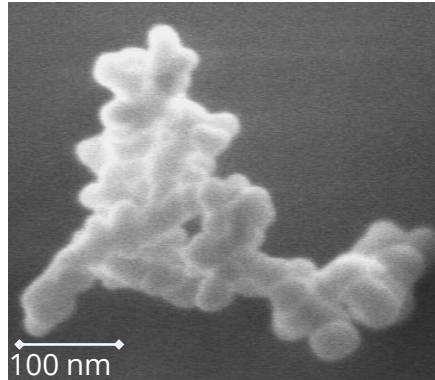
PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick

PVT-Seminar, 4. November 2022

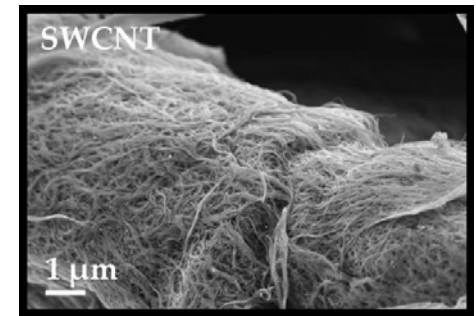
# Nanostrukturierte Partikelsysteme



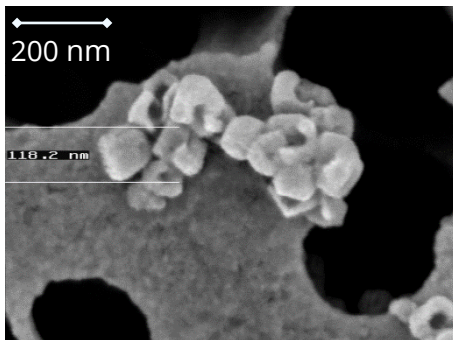
Fällungskieselsäure ( $\text{SiO}_2$ )



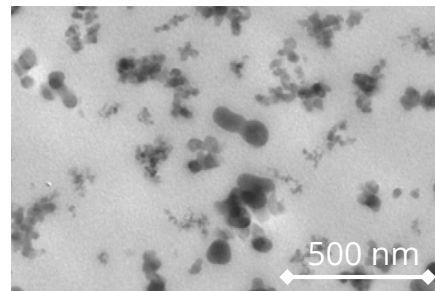
pyrogenes  $\text{SiO}_2$



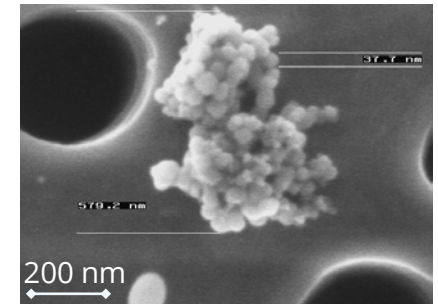
Kohlenstoffnanoröhrchen  
(Kunz, *Polymers*, 11:591, 2019)



gefälltes  $\text{CaCO}_3$



$\text{SiO}_2$ -gefülltes Polymer  
(Bugnicourt, *Polymer*, 48:949, 2007)



Dieselfußaggregat

# Einige Begriffe

- Kolloidale Partikel:
  - Teilchen  $\leq 1\ \mu\text{m}$
  - *Beispiele:* Pigmente, kolloidales Gold, kolloidales Siliziumdioxid, Kasein-Mizellen, Vesikel, Viren, ...
- Nanopartikel (*gr. nános = Zwerg*):
  - Abmaße in mindestens einer räumlichen Dimension  $< 100\ \text{nm}$
  - *Beispiele:* transparente Pigmente, Quantendots, Kohlenstoffnanoröhrchen, Tensid-Mizellen, Graphen, ...
- nanostrukturierte Partikel:
  - Partikel mit funktional wirksamen (Fein-)Strukturen im Bereich  $< 100\ \text{nm}$
  - *Beispiele:* Dieselrußaggregate, pyrogenes  $\text{SiO}_2$ , ...
- Nanomaterialien:
  - Materialien mit signifikanten Anteil von Nanopartikeln oder Nanostrukturen

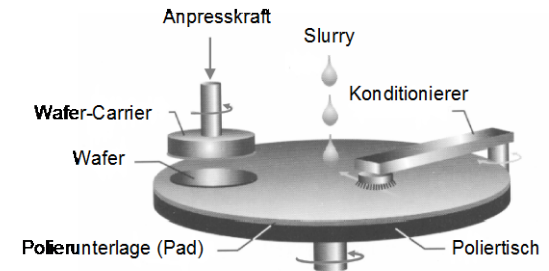
# Anwendungsprodukte mit Nanomaterialien



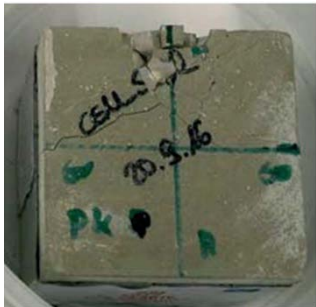
UV-Absorber



Schwebemittel für Farben



Poliermittel für Wafer  
(CMP slurries)



Additive für Baustoffe



Fließhilfsmittel für  
Lebensmittelpulver



Putzkörper in Zahnpasta



Verstärkung von Elastomeren



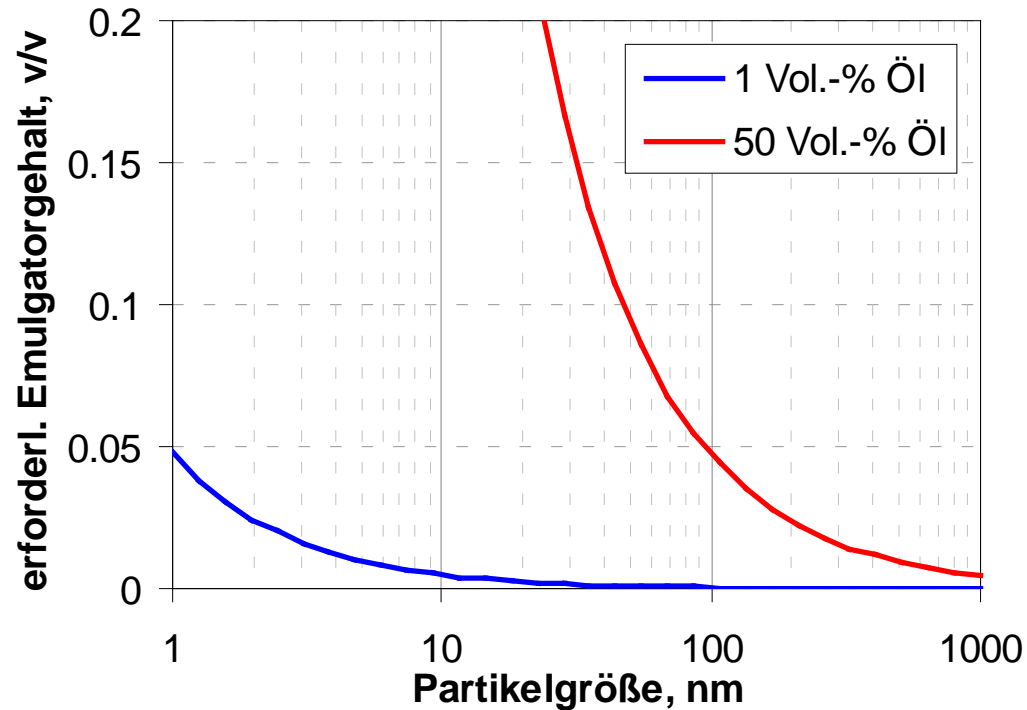
rheologische Additive  
in Kosmetika

# 1. Einführung

# Was ist das Besondere an Nanopartikeln?

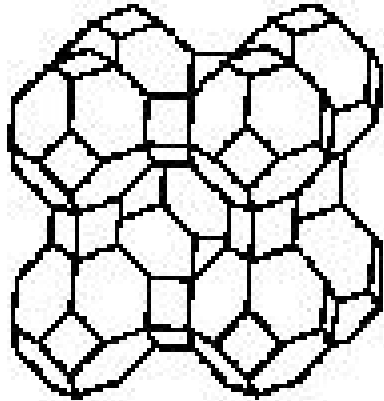
- hohe spezifische Oberfläche
  - hohe Adsorptionskapazität (z.B. Tensidbedarf)
  - hoher Anteil an Oberflächenatomen
    - veränderte Materialeigenschaften
    - hohe Relevanz von Oberflächenkräften
- vergleichsweise hohe Partikelanzahlen pro Masse an disperser Phase
  - osmotischer Druck
- geringe Partikelabstände
  - hohe Relevanz von interpartikulären Wechselwirkungen
  - spezielle optische Effekte
- hohe Diffusionsgeschwindigkeiten
- Quanteneffekte

# Hohe spezifische Oberfläche: Tensidbedarf

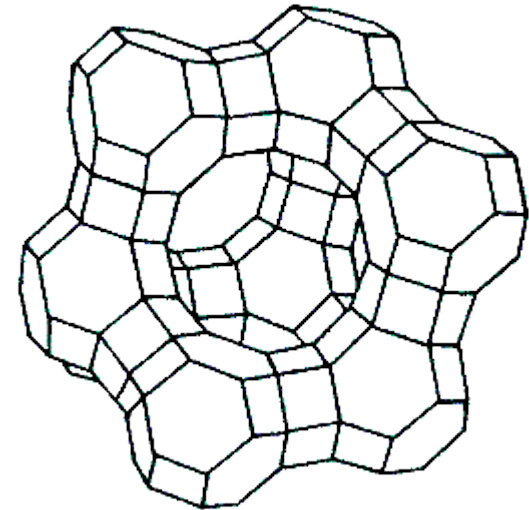
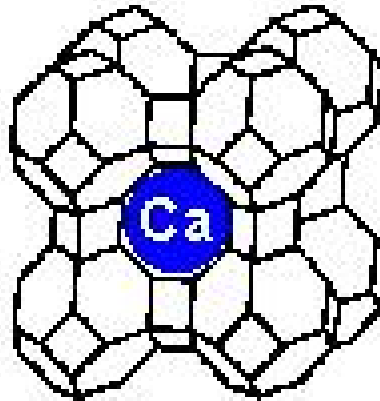


- nichtionisches Tensid (Triton X-100) in Wasser zur Stabilisierung von Öl-Wasser-Emulsionen

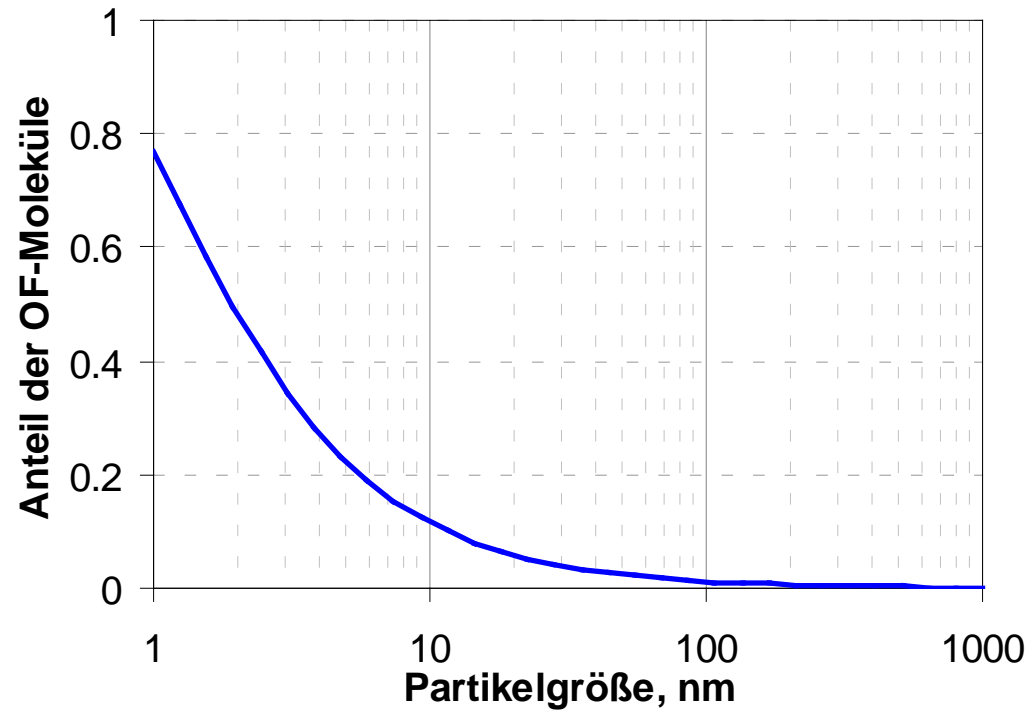
# Hohe spezifische Oberfläche: Zeolithe



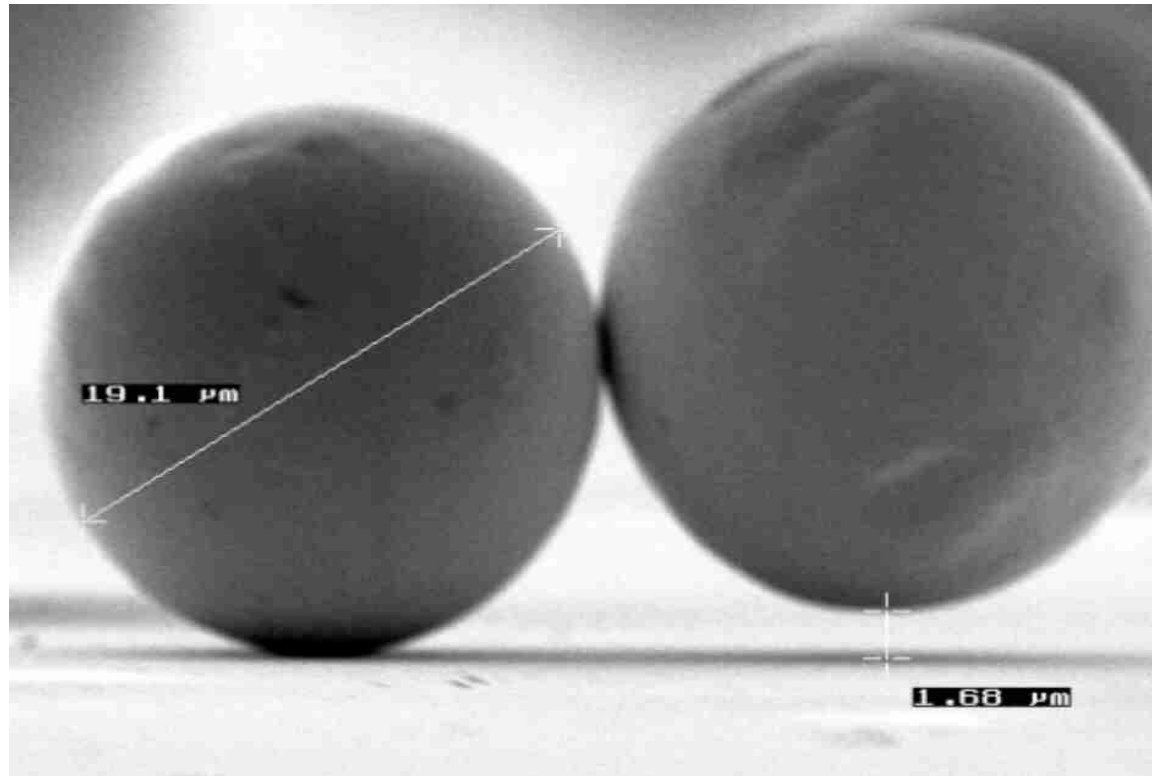
**Zeolith A**



# Hoher Anteil an Oberflächenmolekülen

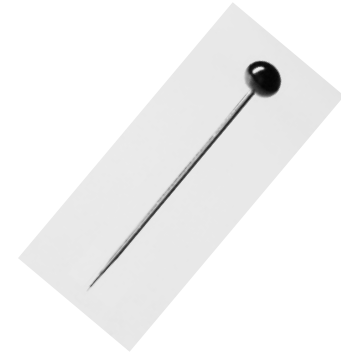


# Haftkräfte zwischen zwei Partikeln



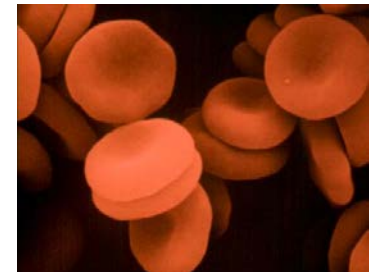
# Hohe Partikelanzahl

- Volumen eines Stecknadelkopf ( $d = 1 \text{ mm}$ ) entspricht ...
  - 1 000 000 000 Partikeln mit  $d \approx 1 \mu\text{m}$
  - 1 000 000 000 000 000 000 Partikeln mit  $d \approx 1 \text{ nm}$



## ODER

- 1 ml Blut enthält ...
  - ca.  $5 \times 10^9$  rote Blutkörperchen ( $2 \mu\text{m} \times \varnothing 8 \mu\text{m}$ )
- 1 ml Polier-Suspension (30 Ma.-%) enthält z.B. ...
  - $2.29 \times 10^{15}$  kolloidale Silica-Partikel (50 nm)



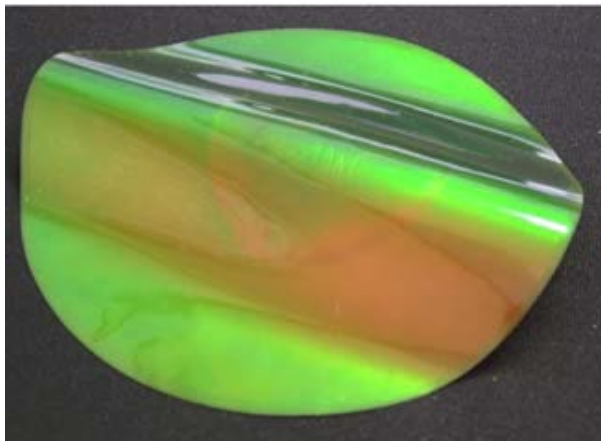
[http://de.encarta.msn.com/media\\_461516299\\_721539613\\_-1\\_1/Erythrozyten.html](http://de.encarta.msn.com/media_461516299_721539613_-1_1/Erythrozyten.html)



<https://www.agcem.com/products/cmp-slurry/>

# Spezielle optische Effekte: Kolloidale Kristalle

*kolloidaler Opalfilm auf Polymerfolie*



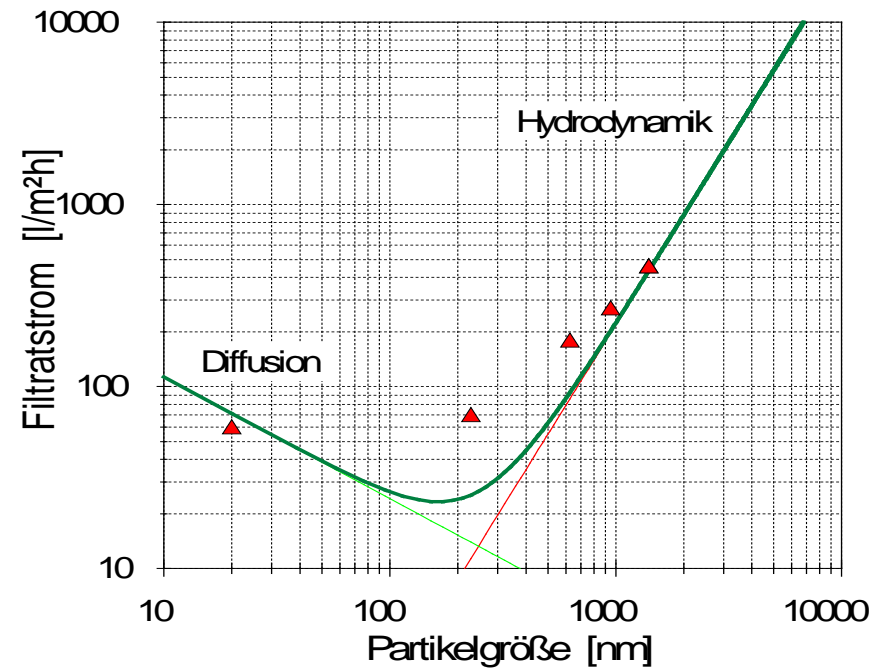
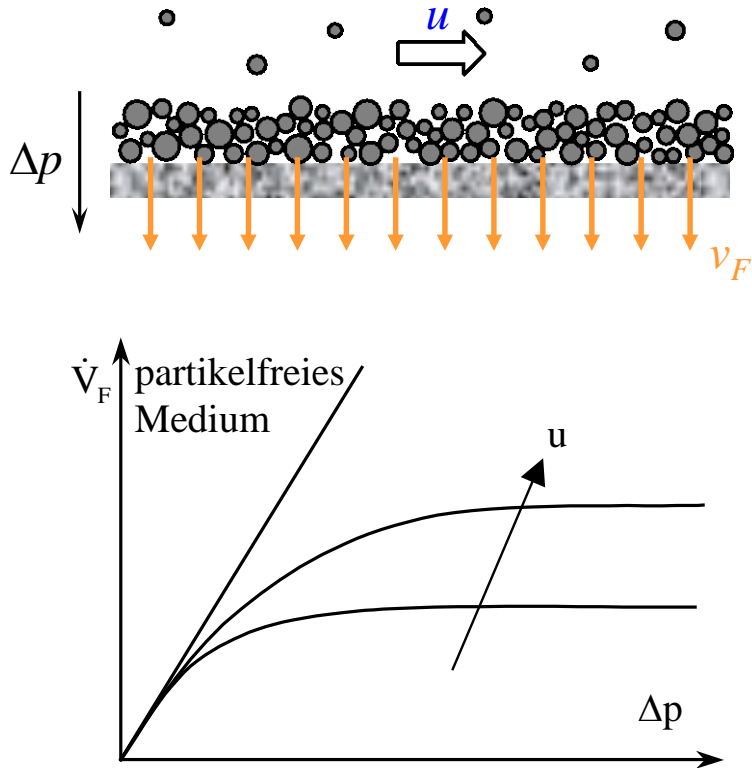
*Farbeffekte in Sedimenten*

*monodisperser Kolloide*



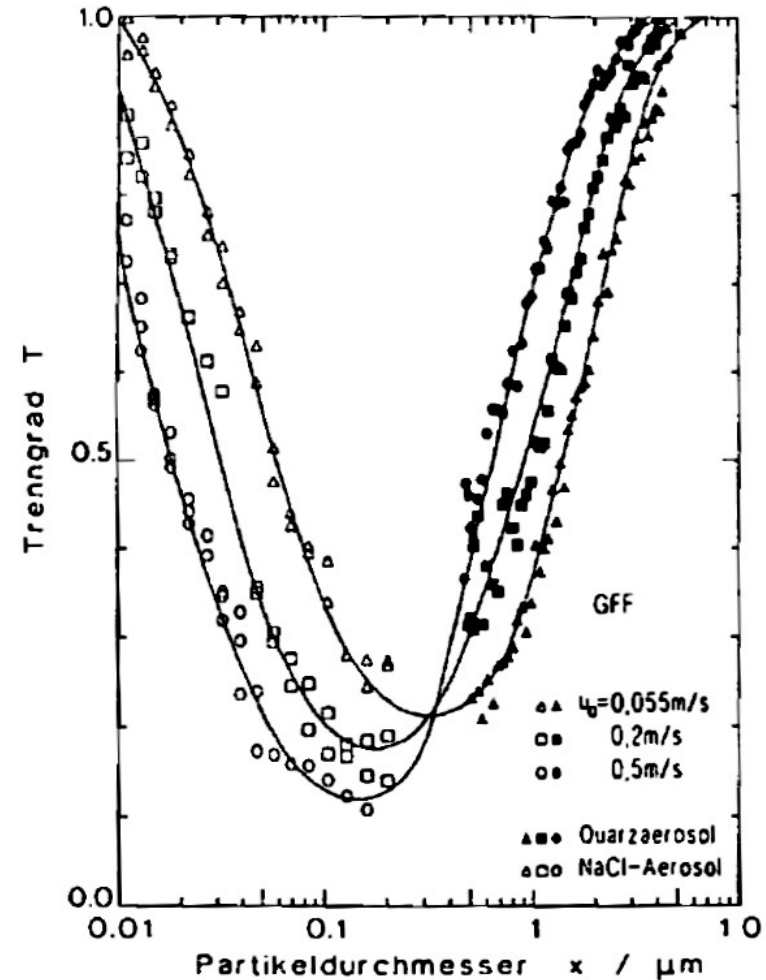
- P. Spahn, Dissertation, TU Darmstadt, **2008**.

# Einfluss der Diffusion auf den Filtratdurchsatz bei der QS-Filtration

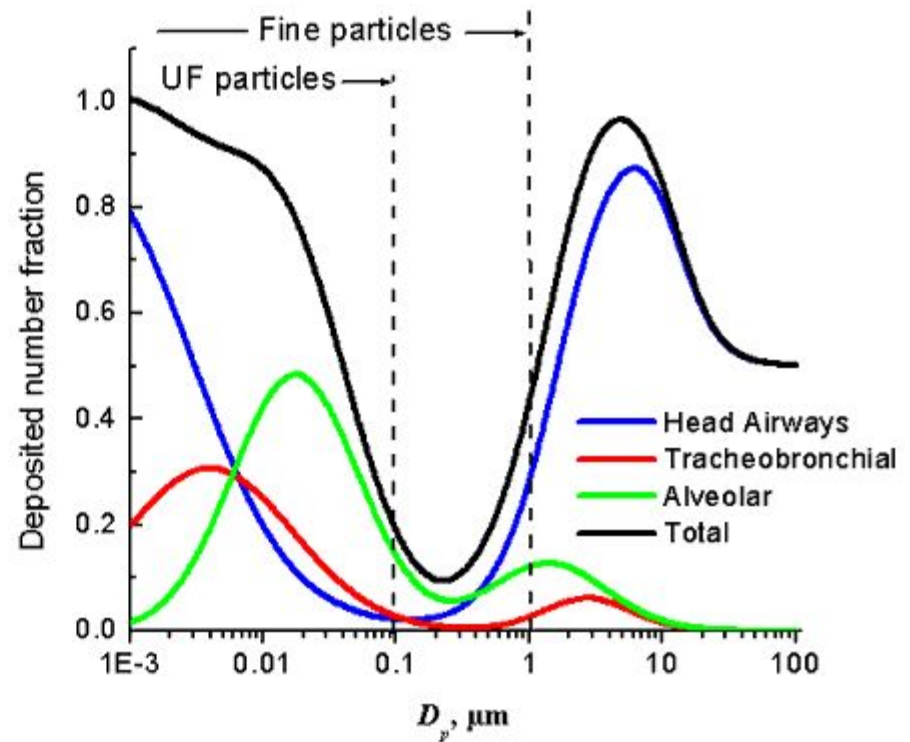
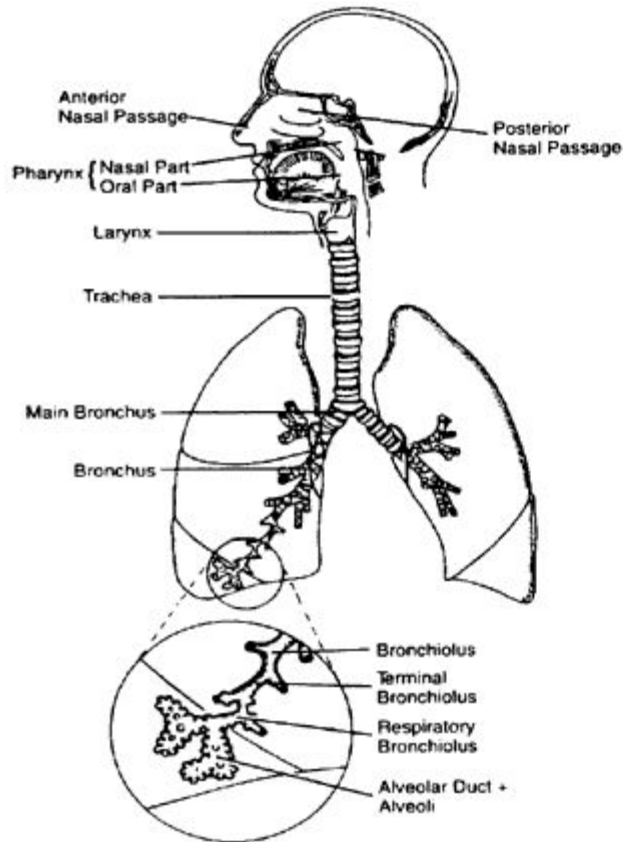


# Einfluss der Diffusion auf den Abscheidegrad von Tiefenfiltern

- M. Stieß, MVT 2, Springer 1994.
- S. 20



# Einfluss der Diffusion auf die Lungengängigkeit von Feinstaub



## 2. Veränderung von Bulkeigenschaften

# Bulkeigenschaften



# Rückblick auf die Thermodynamik

- 1. Hauptsatz:

- in Formeln:

$$dU + p dV = dQ$$

$$dH - V dp = dQ$$

- Enthalpie:

$$H = U + p \cdot V$$

- 2. Hauptsatz

- in Formeln

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

$$dU + p dV \leq T dS$$

- gewinnbare Arbeit

$$dW \leq -dU + T dS$$

- freie Energie  $F$

$$\Delta W \leq -\Delta(U - T \cdot S) = -\Delta F$$

- freie Enthalpie (Gibbs-Energie)  $G = H - T \cdot S$

$$\Delta G = \Delta F - \Delta(p \cdot V)$$

- Mehrphasige Systeme:

- partielle molare Gibbs-Energie:  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j}$

$$G = \sum n_i \mu_i$$

- Gibbs-Duheme-Beziehung:  $S dT - V dp + \sum n_i d\mu_i = 0$

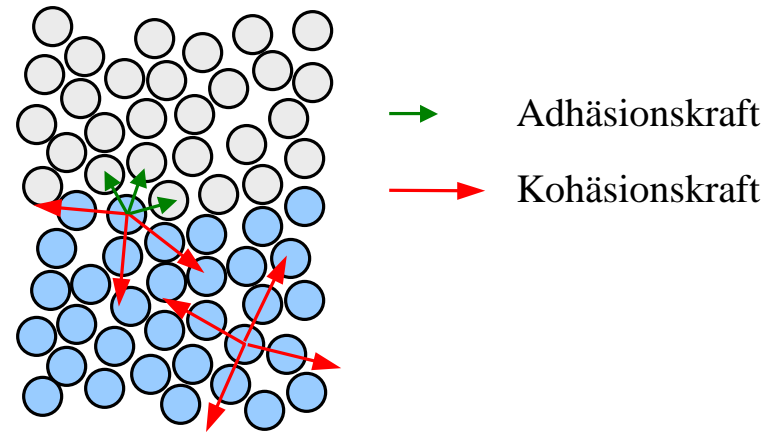
# Phasengrenzen – Grenzflächen

- Grenzflächen = Übergang zwischen zwei ineinander nicht lösliche Phasen
- $G_{F^{en}}$  sind energetisch instabil
  - gegenseitige Abstoßung der Moleküle
  - Kohäsion > Adhäsion  
Kraft ins Innere der Bulkphase
  - Kraft  $\rightarrow$  Energiepotenzial
- freie Energie der Phasengrenze

$$dG = \gamma \cdot dA$$

- flächenspezifische freie Grenzflächenenergie  $\gamma$ , auch Grenzflächenspannung
- geringe Flächen der Phasengrenze  $\rightarrow$  energetisch günstiger Zustand
  - Koaleszenz von Blasen und Tropfen
  - Agglomeration von festen Partikeln
- Zustandsgrößen der Phasengrenze

$$- \text{Gibbs-Duheme: } S^{if} dT + A_{if} d\gamma + \sum n_i d\mu_i^{if} = 0 \quad d\gamma = S_A^{if} dT - \sum \Gamma_i d\mu_i^{if} \quad \Gamma_i = n_i / A_{if}$$



# Krümmungsdruck

- thermodynamisches Gleichgewicht an einem Flüssigkeitstropfen ( $dT = 0$ ,  $dQ = 0$ )

$$dU = -dW = -dW_i - dW_a - dW_{if} = 0 \quad - p_i dV_i - p_a dV_a + \gamma dA_{if} = 0$$

$$- p_i \cdot 4\pi r^2 dr + p_a \cdot 4\pi r^2 dr + \gamma \cdot 8\pi r dr = 0$$

- Krümmungsdruck/Kapillardruck  $p_i - p_a = \Delta p = \frac{2\gamma}{r}$  (Young-Laplace-Gleichung)
- Krümmungsdruck fördert Freisetzung von Molekülen, so dass
  - Sättigungsdampfdruck steigt je kleiner der Krümmungsradius (Kelvin-Gleichung)

$$\ln \frac{p^{eq}(r)}{p^{eq}(\infty)} = \frac{2\gamma \cdot V_m}{r \cdot RT}$$

→ je kleiner die Tropfen desto schneller die Verdunstung

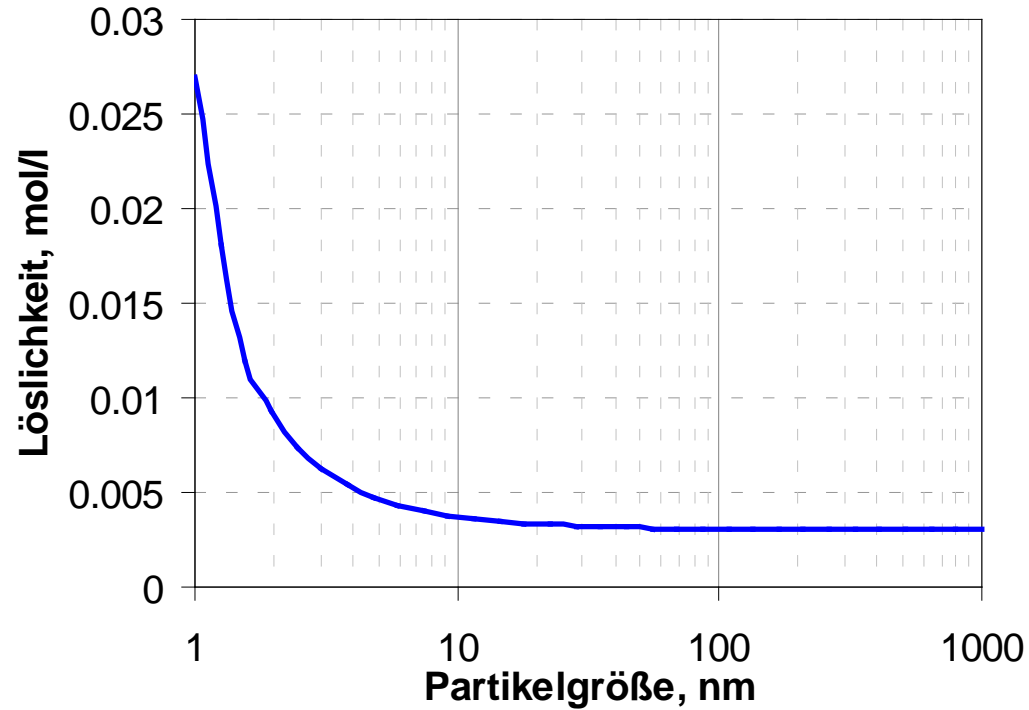
- Löslichkeit steigt je feiner die Partikel

$$\ln \frac{c^L(r)}{c^L(\infty)} = \frac{2\gamma \cdot V_m}{r \cdot RT}$$

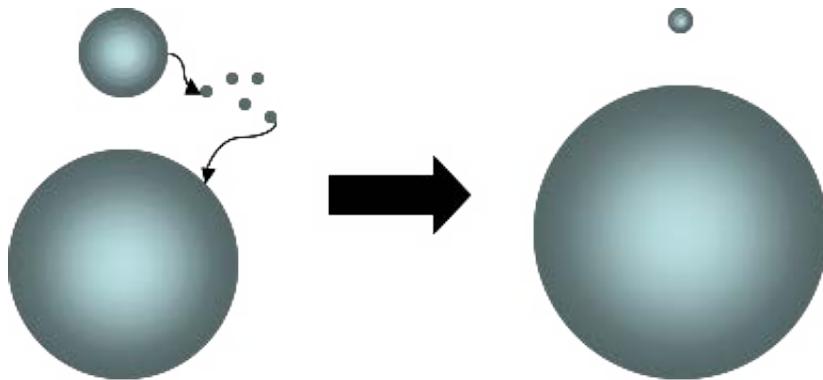
→ Ostwald-Reifung

- Schmelztemperatur sinkt je feiner die Partikel

# Löslichkeit von Siliziumdioxid

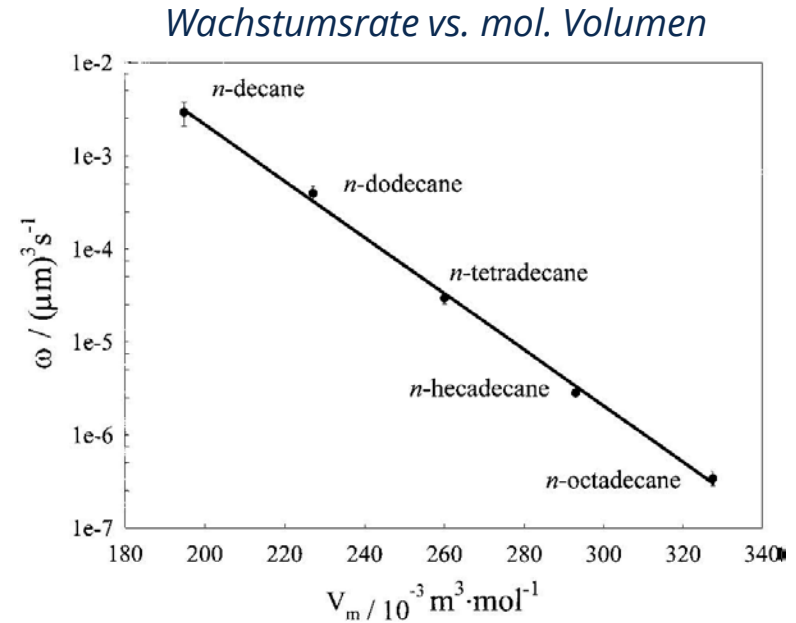
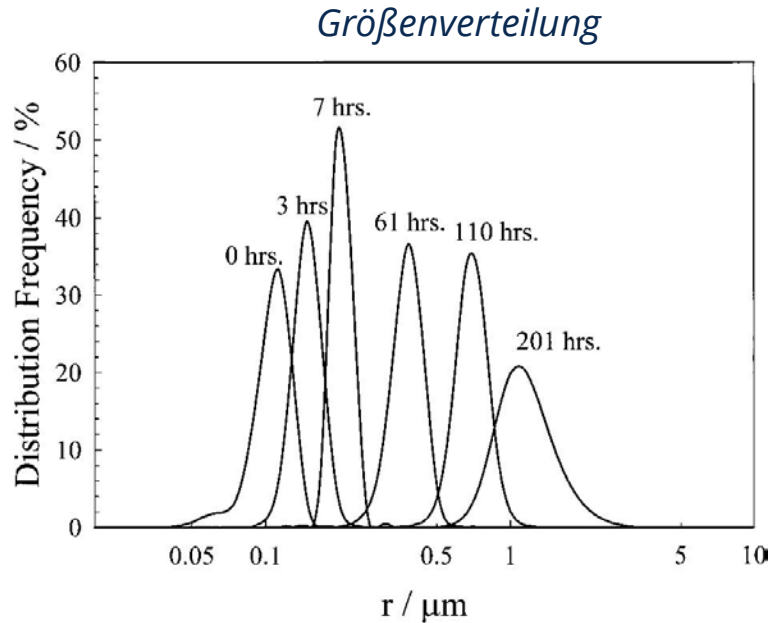


# Ostwald-Reifung



# Ostwaldreifung von Emulsionen

(Weiss et al., *Langmuir*, 15(20):6652-6657, 1999)

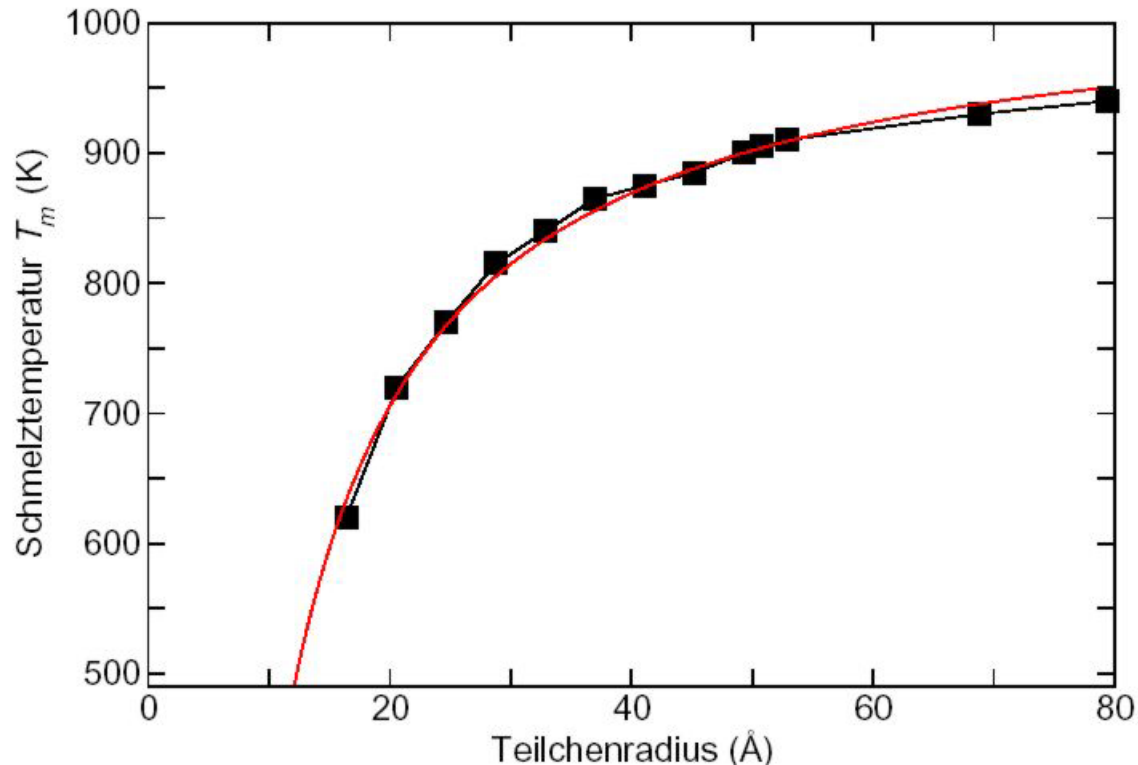


Lifshitz-Slyozov-Wagner-Modell:

$$\Delta \bar{V} = \frac{32}{27} \pi \cdot \frac{\gamma D_m c_{sat} V_m^2}{RT} \cdot \Delta t$$

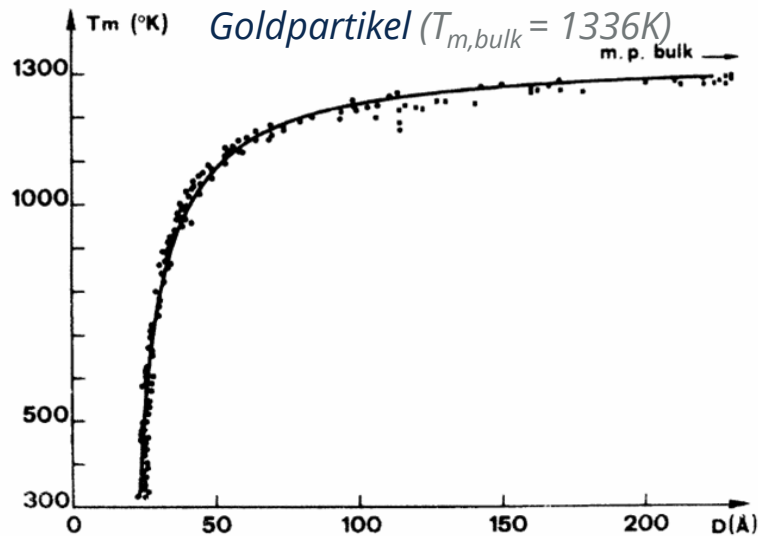
$\gamma$  GF-Spannung,  $D_m$  Diffusionskoeffizient im LM,  $c_{sat}$  Löslichkeit,  $V_m$  molares Volumen

# Schmelztemperatur von Aluminium

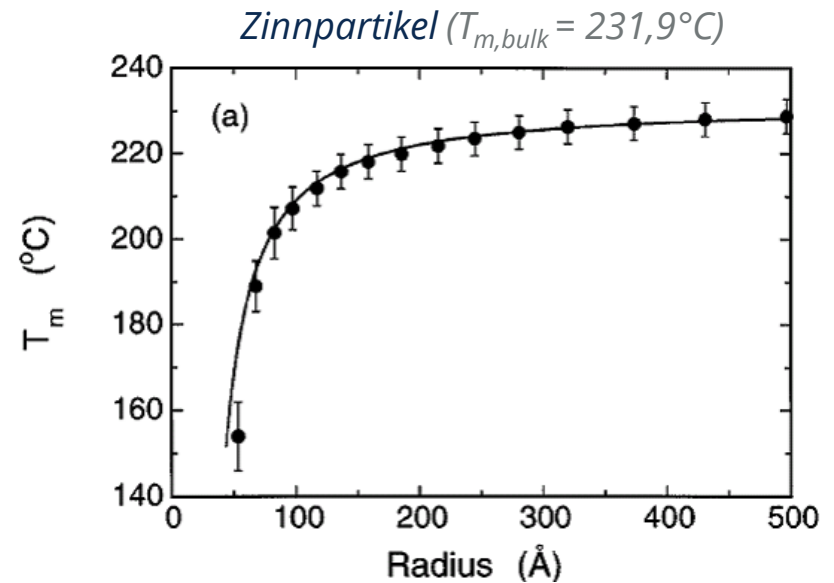


- M. Kreth, Dissertation, Uni Duisburg, 2001.
- *bulk value*: 933,25 K (660,1°C)

# Größenabhängigkeit der Schmelztemperatur



P. Buffat, J.-P. Borel, Size effect on the melting temperature of gold particles, *Phys. Rev. A*, 13(6):2287-2296, **1976**.



S. L. Lai et al., Size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 77(1):99-102, **1996**.

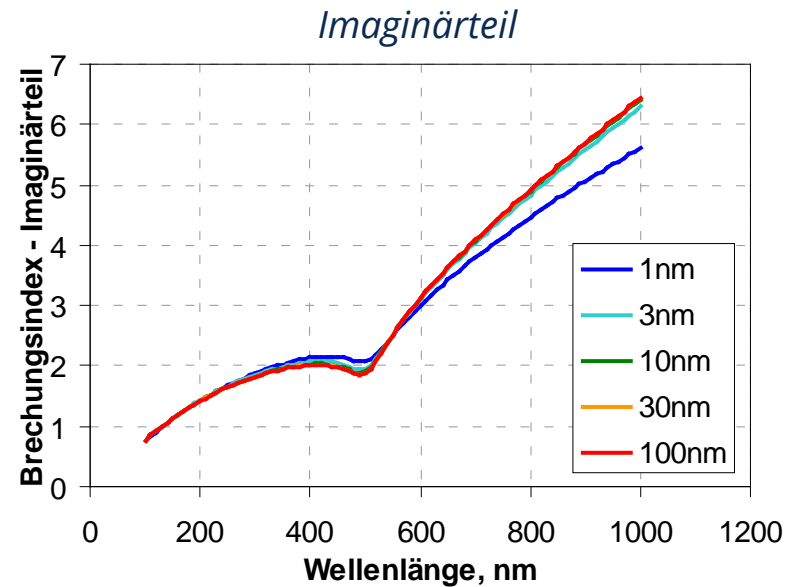
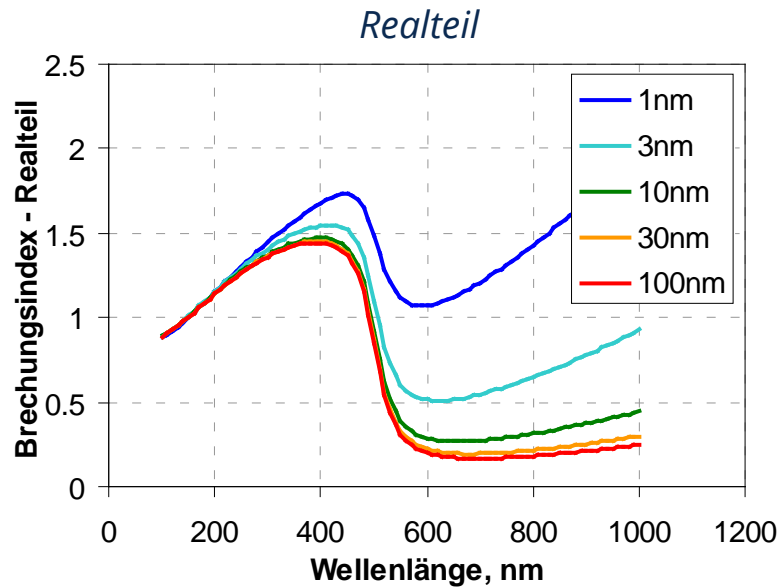
# Elektronische und optische Eigenschaften

- statische Permittivität  $\varepsilon_r$  beschreibt Ladungstrennung in einer Substanz
- dielektrische Funktion  $\varepsilon_r(\omega)$  = relative Permittivität vs. Schwingungsfrequenz
  - quantifiziert Reaktion der Elektronen auf ein äußeres elektromagnetisches Feld
  - freie Elektronen: in Metallen und Halbleitern, keinem Kern zugeordnet
  - gebundene Elektronen: bleiben am Atomkern
- Oszillation der freien Elektronen in elektromagnetischen Feldern erfordert Raum
  - je kleiner die Partikel, desto weniger Platz, desto gedämpfter die Schwingung
  - oder in Formeln:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_{frei}(\omega) + \varepsilon_{fix}(\omega) \quad \varepsilon_{frei}(\omega) = 1 - \frac{\omega_r^2}{\omega^2 + i\gamma_{frei}(x) \cdot \omega}$$

- optische Materialeigenschaften
  - Licht = EM-Welle mit  $\lambda = 400 \text{ nm} \dots 700 \text{ nm}$  bzw.  $\omega = 2.7 \dots 4.7 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$
  - Brechungsindex:  $m^2 = (m' + im'')^2 = \varepsilon_r$
  - Brechungsindex von Metallen und Halbleitern ist größenabhängig

# Brechungsindex von Gold



- basierend auf: Scaffardi & Tocho, *Nanotechnol.*, 17(5):1309-1315, **2006**.

# Quantendots



2,5 nm

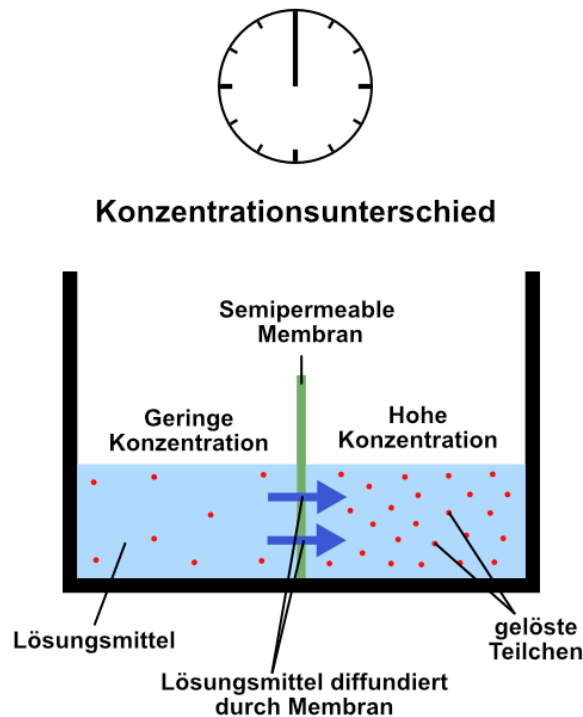


6 nm

<http://www.nanodeck.de/nano2.html>

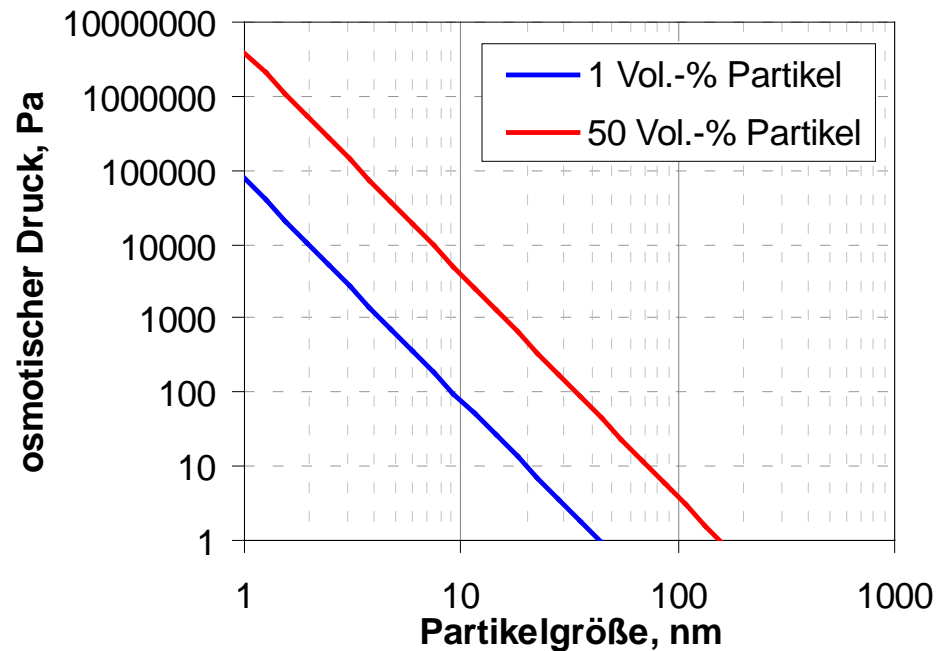
# 3. Osmotischer Druck

# Osmotischer Druck



- Berechnungsgleichung:  $p_{\text{osm}} = c_n RT = c_N k_B T$ 
  - z.B. Blutplasma: 7.9 bar  $\rightarrow$  0.308 M, isoton. Kochsalzlösg.  $c_{\text{NaCl}} = 0.154 \text{ M} = 9 \text{ g/l}$
  - vgl. Meer: 35 g/l, Süßwasser:  $< 1 \text{ g/l}$

# Osmotischer Druck



- Berechnungsgleichung: 
$$p_{osm} = c_n RT \left( 1 + \frac{1}{2} \cdot c_n N_A \cdot V_P \right) = \frac{kT}{V_P} \cdot \phi \left( 1 + \frac{\phi}{2} \right)$$

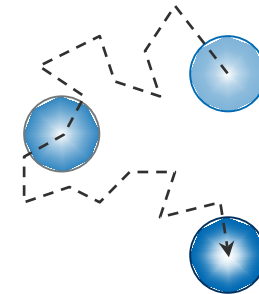
# 4. Diffusion

# Was ist Diffusion?

## 1. Mikroskopischer Prozess

stochastische Bewegung infolge von  
Stößen durch die Lösemittelmoleküle  
→ diffusive Bewegung

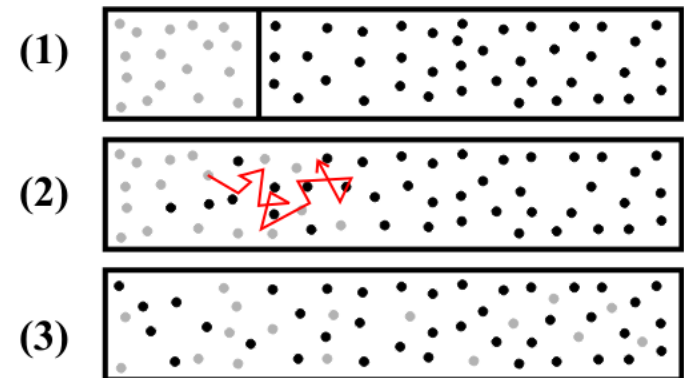
$$\overline{\Delta r^2} = 2 \cdot D \cdot t$$



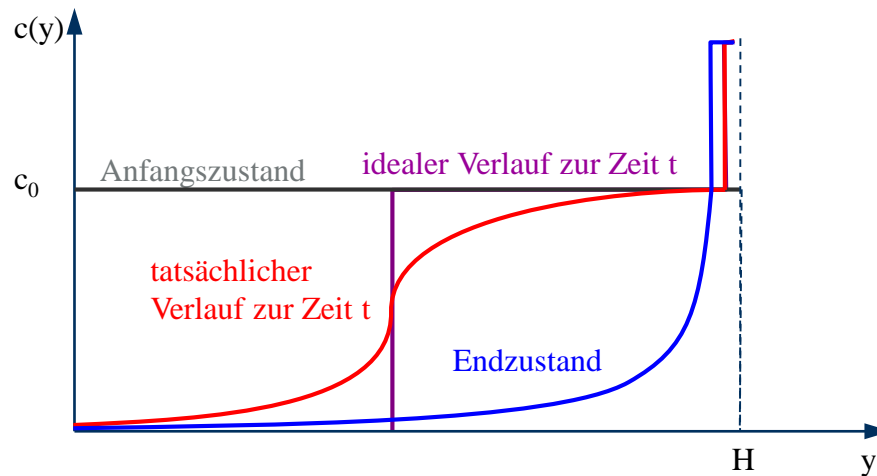
## 2. Makroskopische Wirkung

Ausgleich von Konzentrations-  
gradienten  
→ diffusiver Stofftransport

$$\vec{J}_{diff} = -D \cdot \text{grad } c_m$$



# Einfluss der Diffusion auf die Sedimentation



- Endzustand abhängig von der Partikelgröße und ...  
der Avogadro-Konstante



# Sedimentations-Diffusions-Gleichgewicht

- Gleichgewicht zwischen diffusiven und gerichtetem Stofftransport

$$c \cdot \mathbf{v}_s = D \nabla c$$

$$\frac{v_s}{D} dh = -\frac{dc}{c}$$

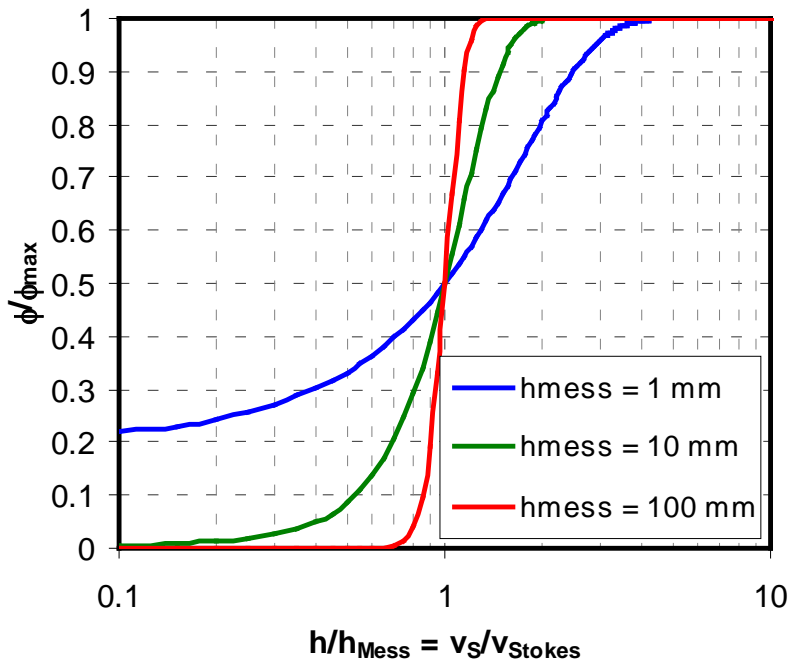
- Partikeldiffusionskoeffizient:  $D = \frac{kT}{3\pi\eta_F x}$  (Stokes-Einstein-Gleichung)
- Sinkgeschwindigkeit  $v_s = \frac{g\Delta\rho x^2}{18\eta_F}$

- Konzentrationsprofil  $c(h_2) = c(h_1) \cdot \exp(-\Delta h/l_g)$

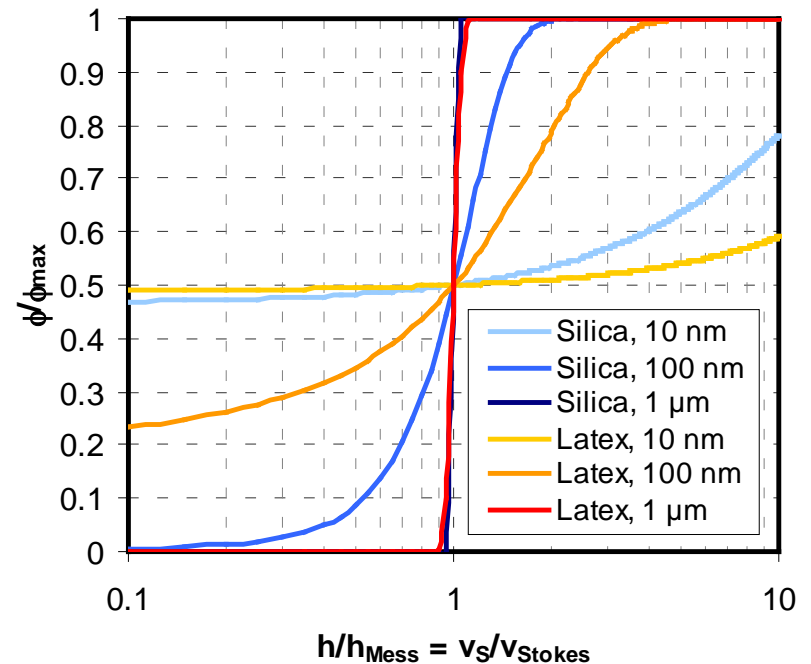
- Gravitationslänge  $l_g = \frac{k_B T}{\Delta\rho V g}$

- z.B. 1  $\mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 0.7 \mu\text{m}$ , 10 nm  $\rightarrow 67 \text{ cm}$ ; 10 nm Au in  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{ cm}$

# Sedimentations-Diffusions-Profile



Einfluss der Messposition  
(Silica, 100 nm)



Einfluss der Größe  
(Messposition 10 mm)



***Vielen Dank für Eure Aufmerksamkeit!***