

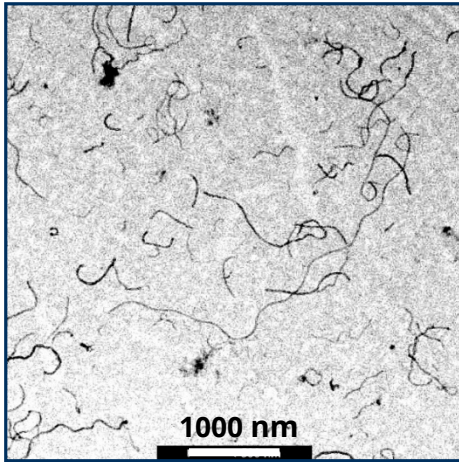
Nanotechnologie-Reihe
**Kolloidchemische Grundlagen der
Nanotechnologie**

– Einzelpartikel –

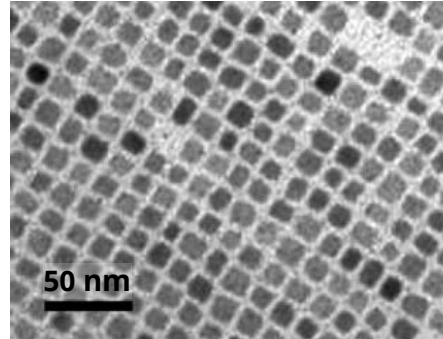
PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick

PVT-Seminar, 1. November 2024

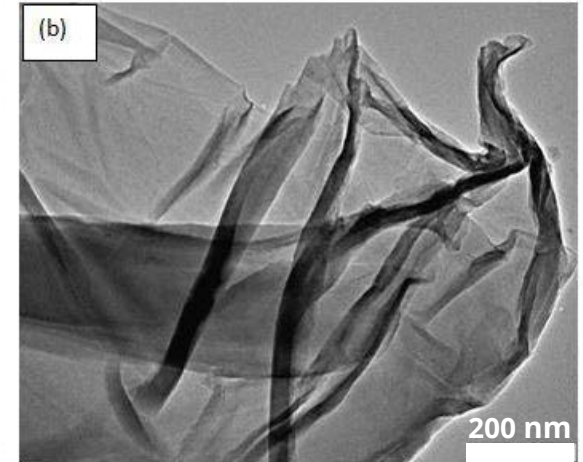
Nanopartikel



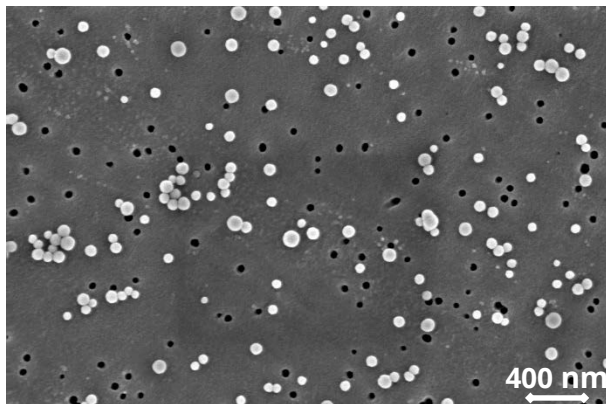
Kohlenstoffnanoröhrchen



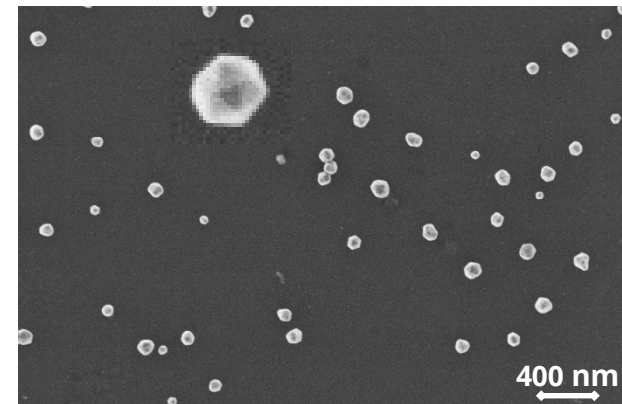
Cd_3P_2 Nanokristalle
(Quantenpunkte)
(Xie, *Chem. Mater.*, 22:3820, 2010)



Graphen
(Aziz, *J. Teknol.*, 69:11-14, 2014)

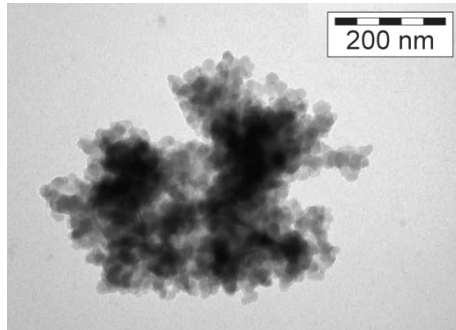


kolloidales Silica

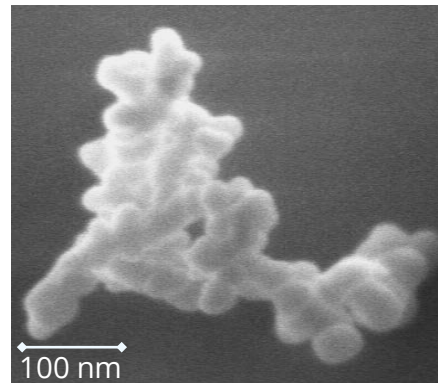


Gold-Nanopartikel

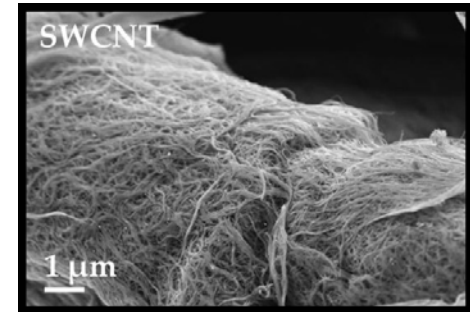
Nanostrukturierte Partikelsysteme



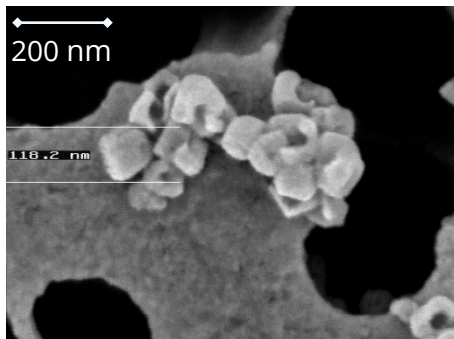
Fällungskieselsäure (SiO_2)



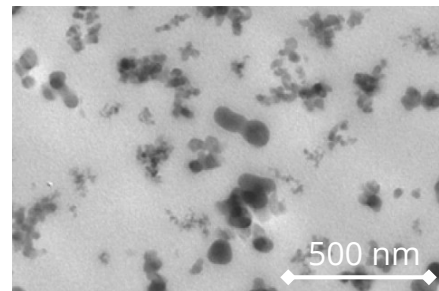
pyrogenes SiO_2



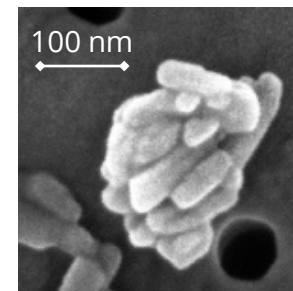
Kohlenstoffnanoröhrchen
(Kunz, *Polymers*, 11:591, 2019)



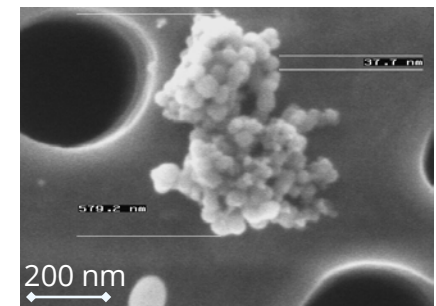
gefälltes CaCO_3



SiO_2 -gefülltes Polymer
(Bugnicourt, *Polymer*, 48:949, 2007)



Blaupigment



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 SiO_2 , ...
- Nanomaterialien:
 - Materialien mit signifikanten Anteil von Nanopartikeln oder Nanostrukturen

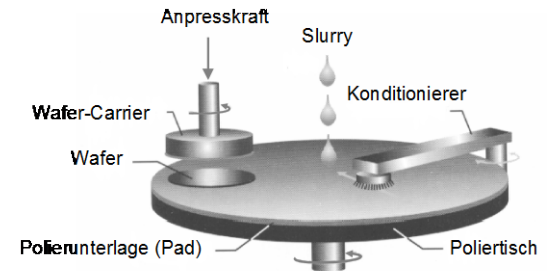
Anwendungsprodukte mit Nanomaterialien



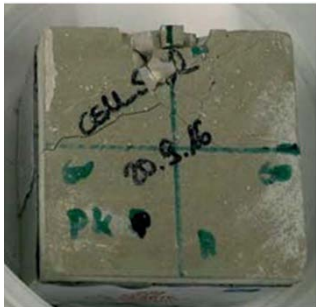
UV-Absorber



Schwebemittel für Farben



Poliermittel für Wafer
(CMP slurries)



Additive für Baustoffe



Fließhilfsmittel für
Lebensmittelpulver



Putzkörper in Zahnpasta



Verstärkung von Elastomeren



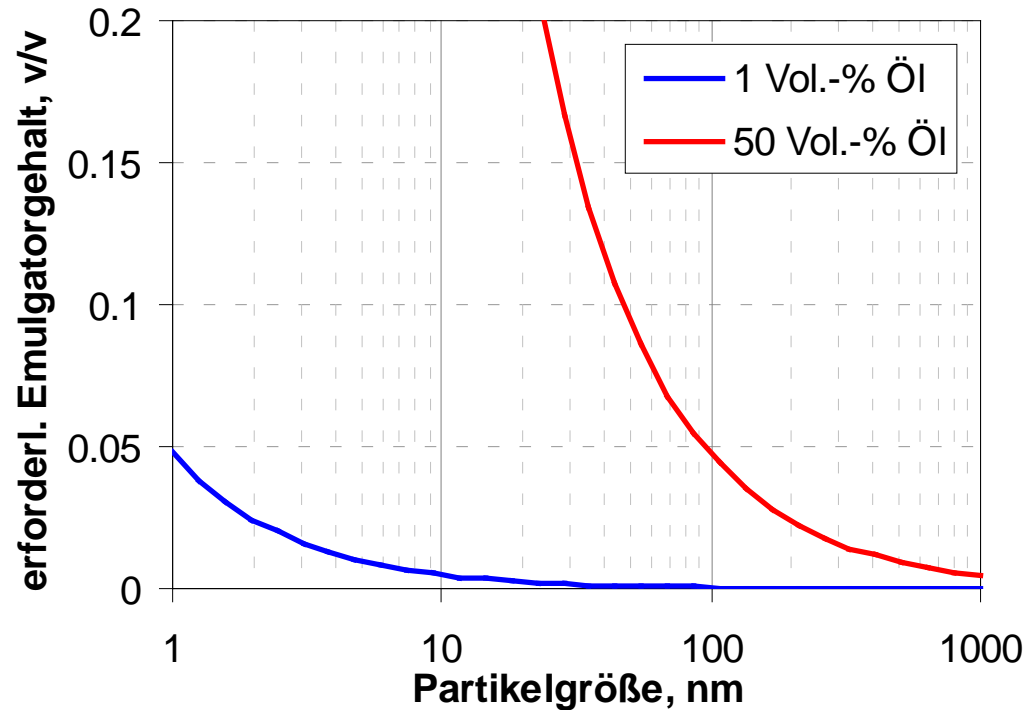
rheologische Additive
in Kosmetika

1. Einführung

Was ist das Besondere an Nanopartikeln?

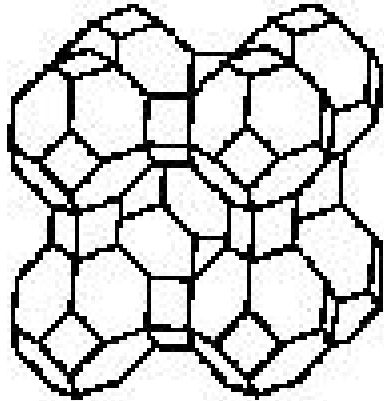
- hohe spezifische Oberfläche
 - hohe Adsorptionskapazität (z.B. Tensidbedarf)
 - hoher Anteil an Oberflächenatomen
 - veränderte Materialeigenschaften
 - hohe Relevanz von Oberflächenkräften
- vergleichsweise hohe Partikelanzahlen pro Masse an disperser Phase
 - osmotischer Druck
- geringe Partikelabstände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

Hohe spezifische Oberfläche: Tensidbedarf

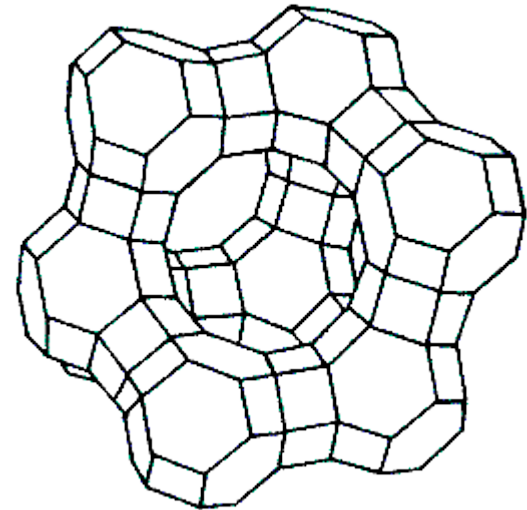
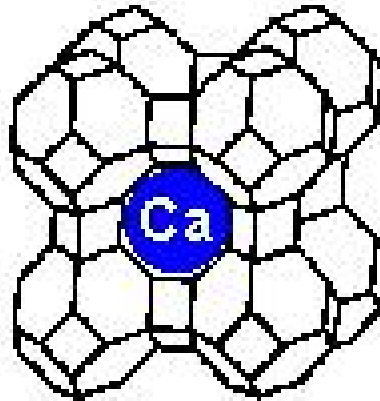


- nichtionisches Tensid (Triton X-100) in Wasser zur Stabilisierung von Öl-Wasser-Emulsionen

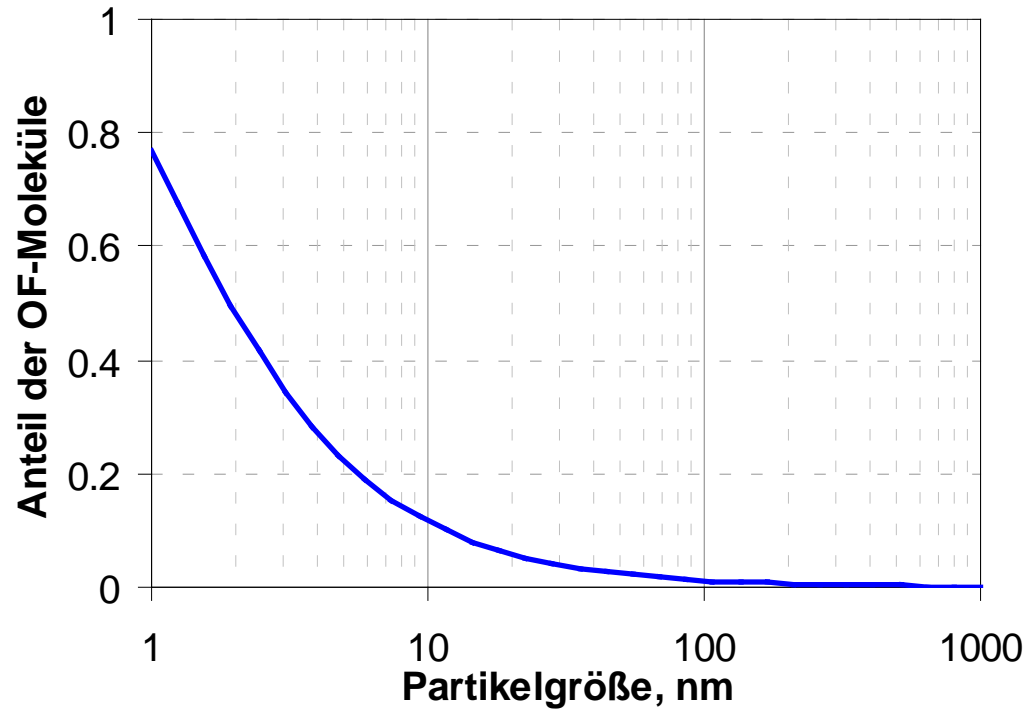
Hohe spezifische Oberfläche: Zeolithe



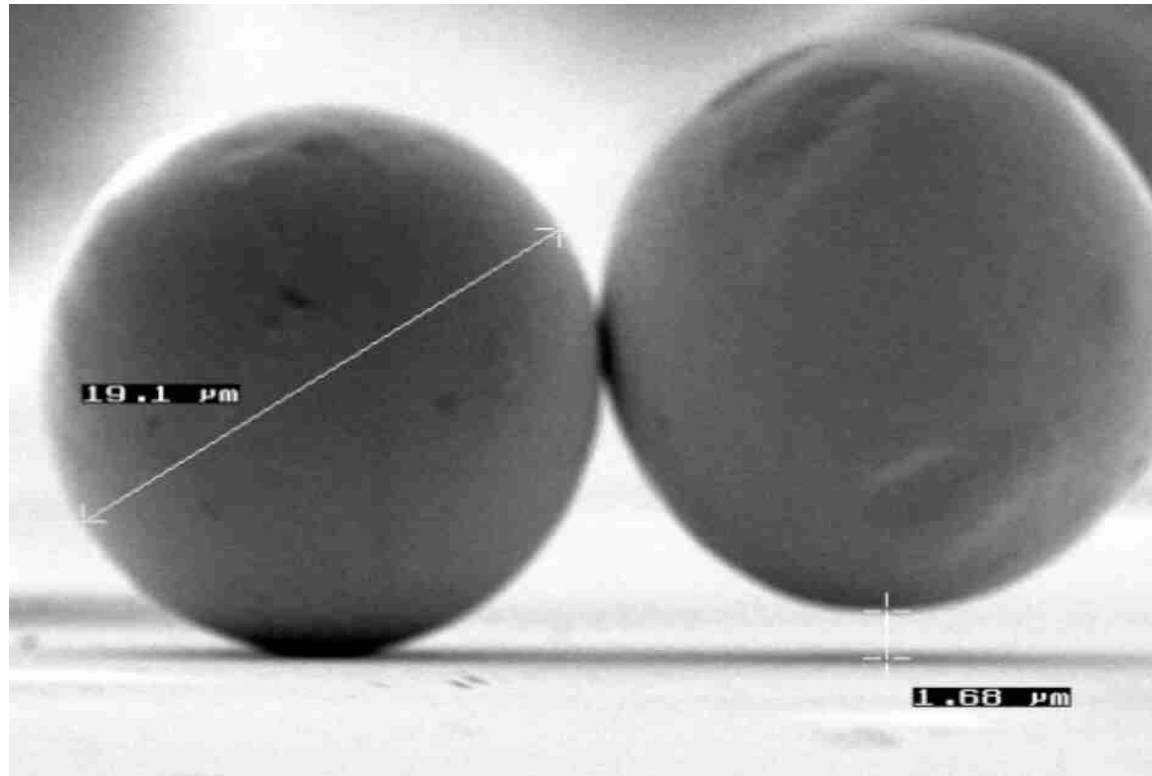
Zeolith A



Hoher Anteil an Oberflächenmolekülen

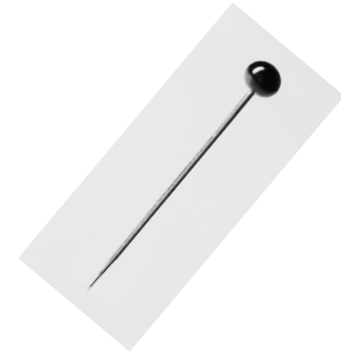


Haftkräfte zwischen zwei Partikeln



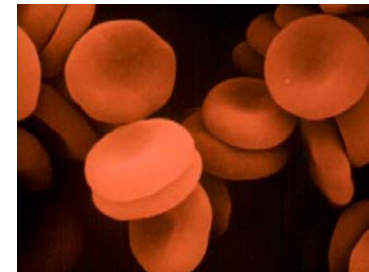
Hohe Partikelanzahl

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



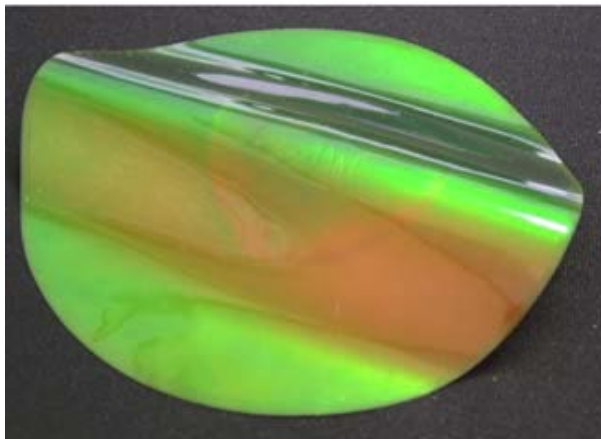
http://de.encarta.msn.com/media_461516299_721539613_-1_1/Erythrozyten.html



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

Spezielle optische Effekte: Kolloidale Kristalle

kolloidaler Opalfilm auf Polymerfolie



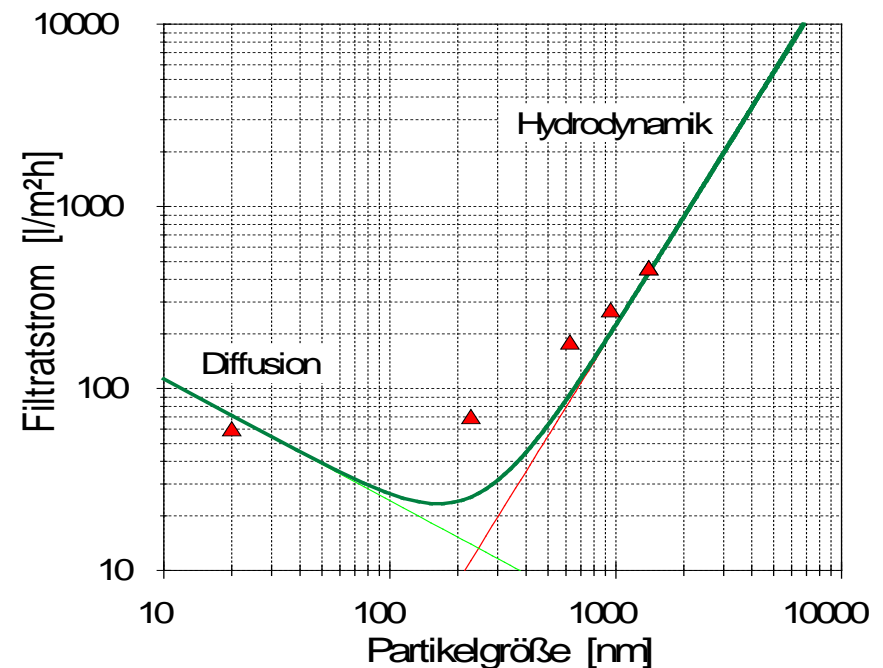
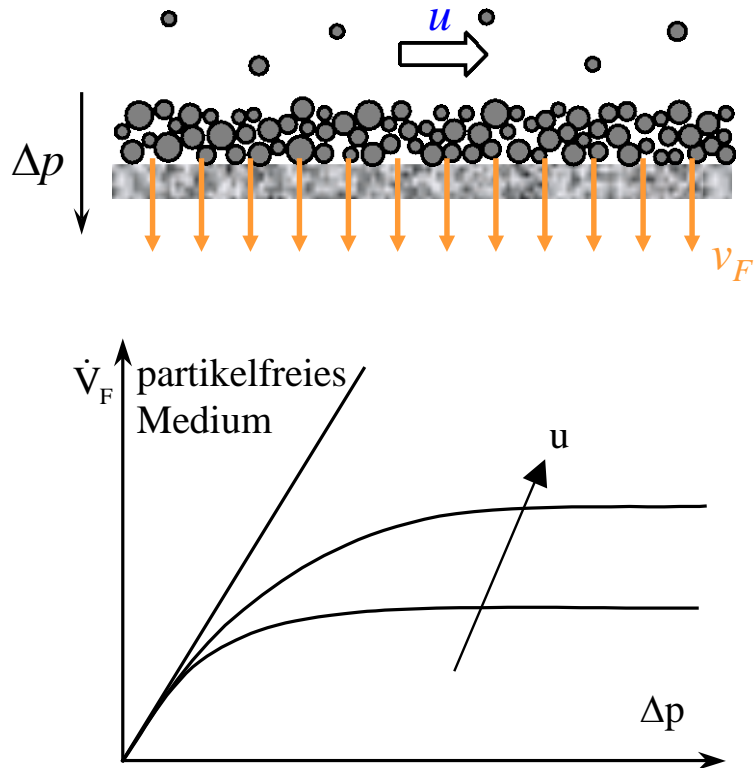
Farbeffekte in Sedimenten

monodisperser Kolloide



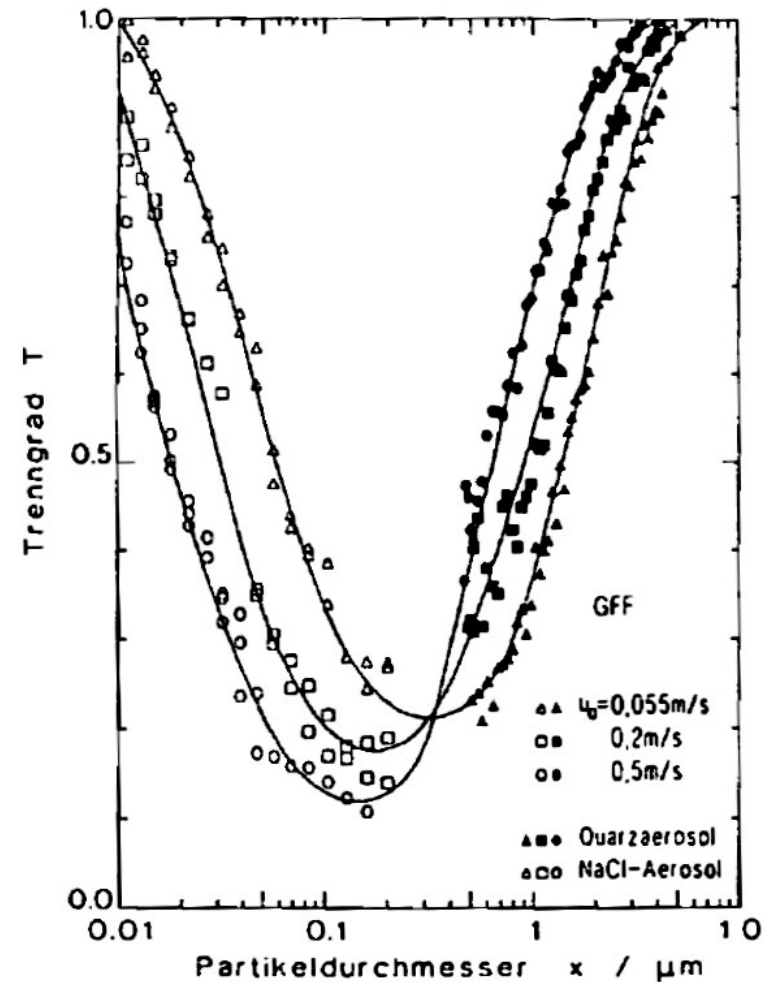
- P. Spahn, Dissertation, TU Darmstadt, **2008**.

Einfluss der Diffusion auf den Filtratdurchsatz bei der QS-Filtration

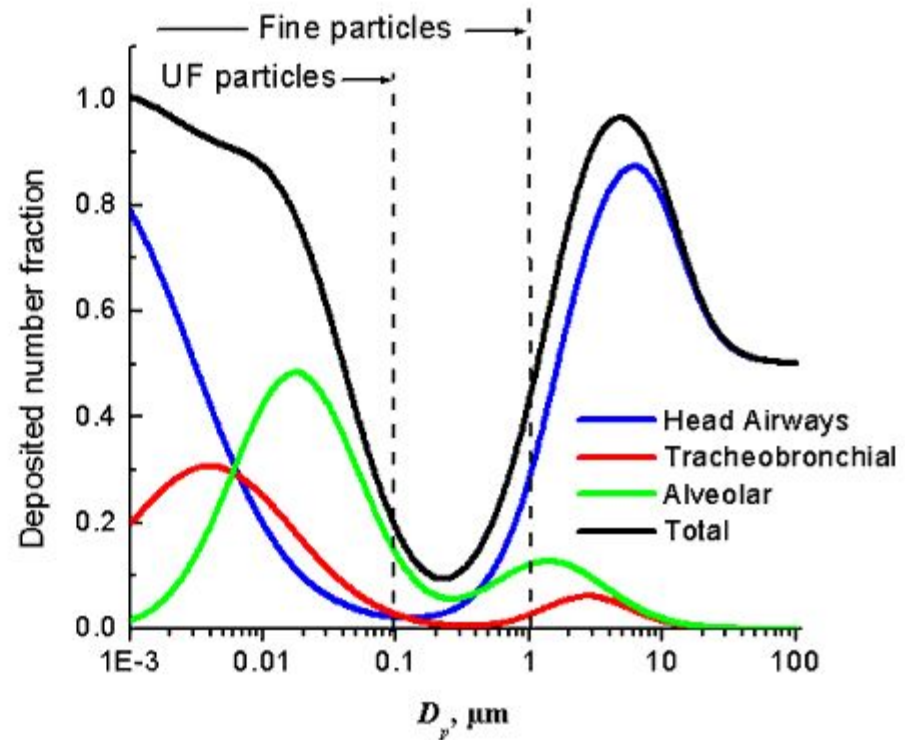
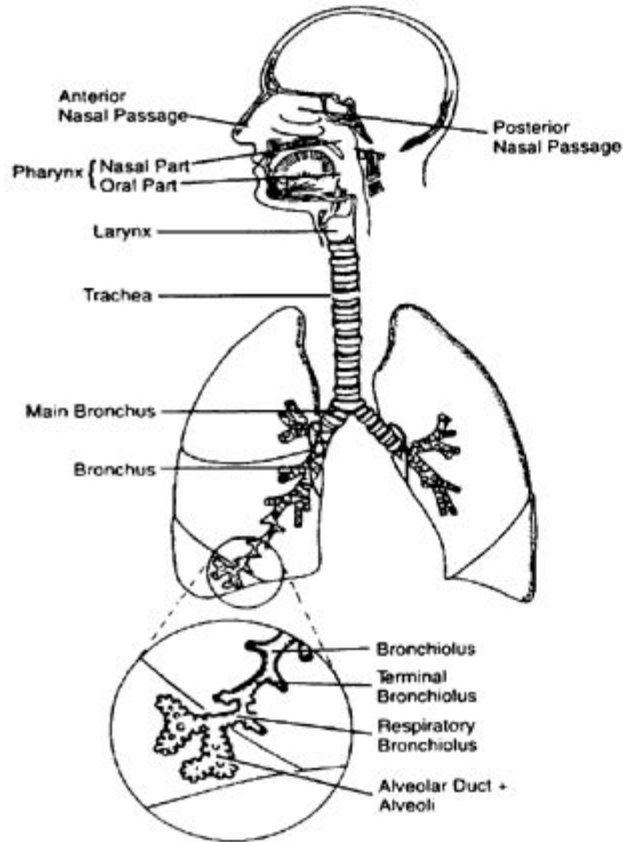


Einfluss der Diffusion auf den Abscheidegrad von Tiefenfiltern

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

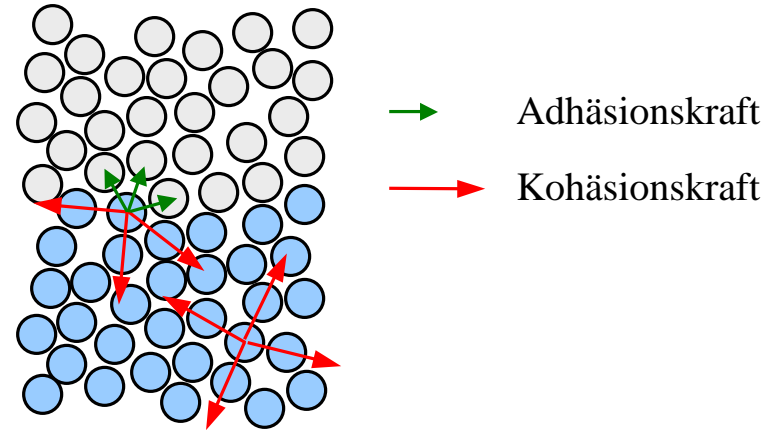
Phasengrenzen – Grenzflächen

- Grenzflächen = Übergang zwischen zwei ineinander nicht lösliche Phasen
- G^{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 γ , 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

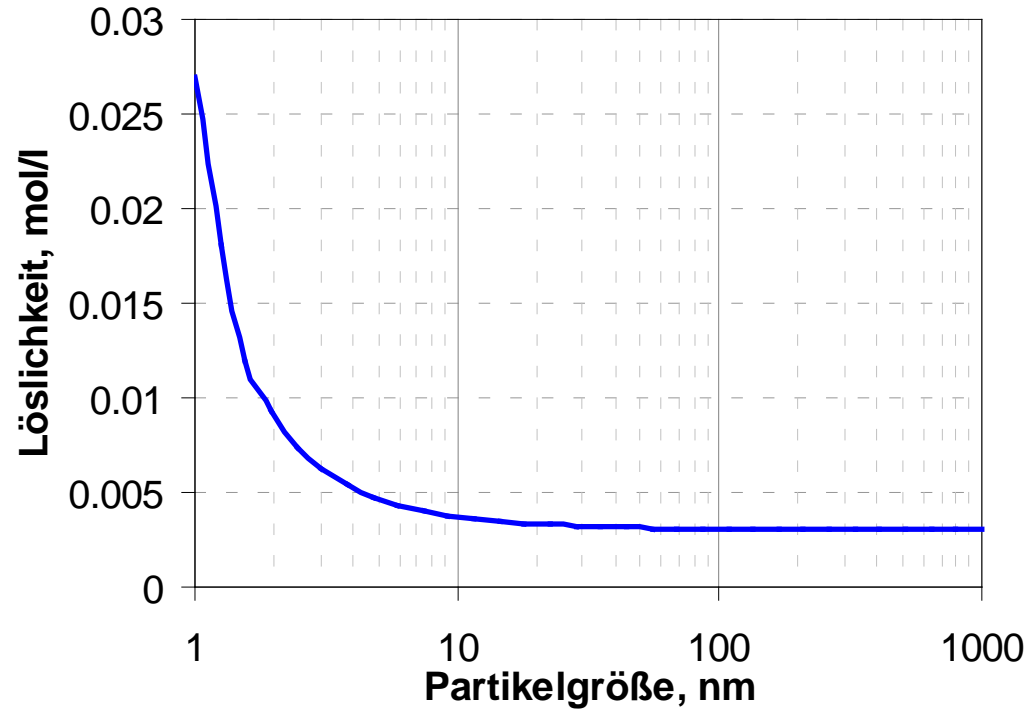
- Löslichkeit steigt je feiner die Partikel

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

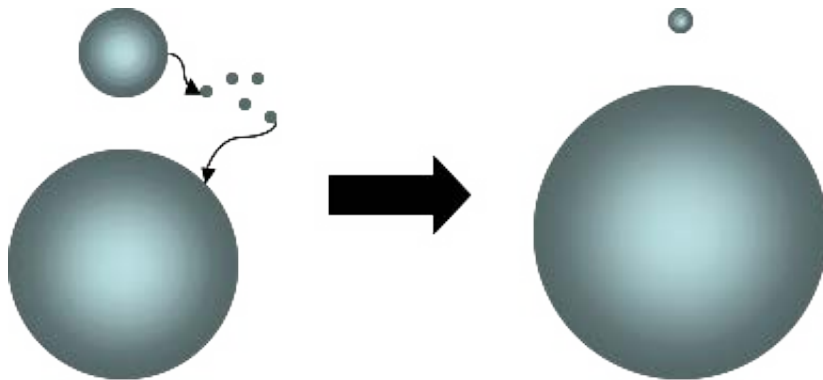
→ Ostwald-Reifung

- Schmelztemperatur sinkt je feiner die Partikel

Löslichkeit von Siliziumdioxid

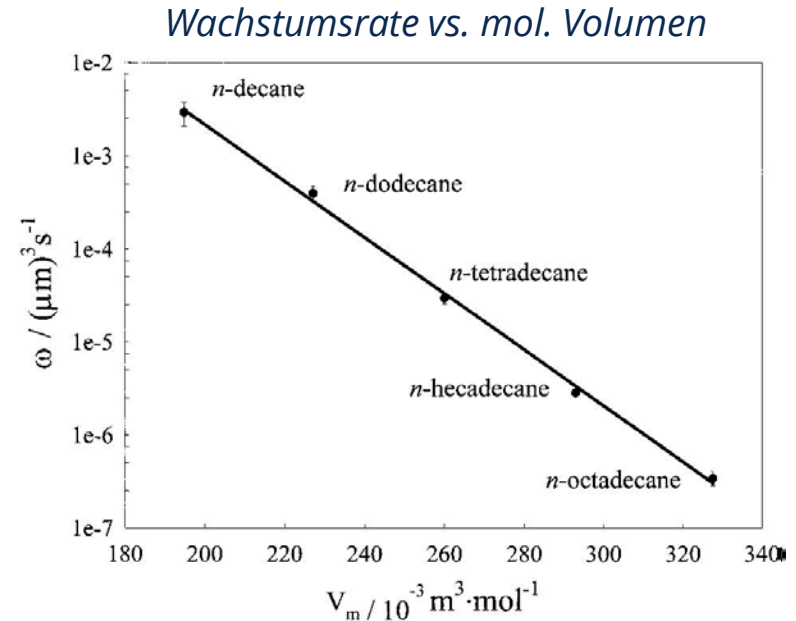
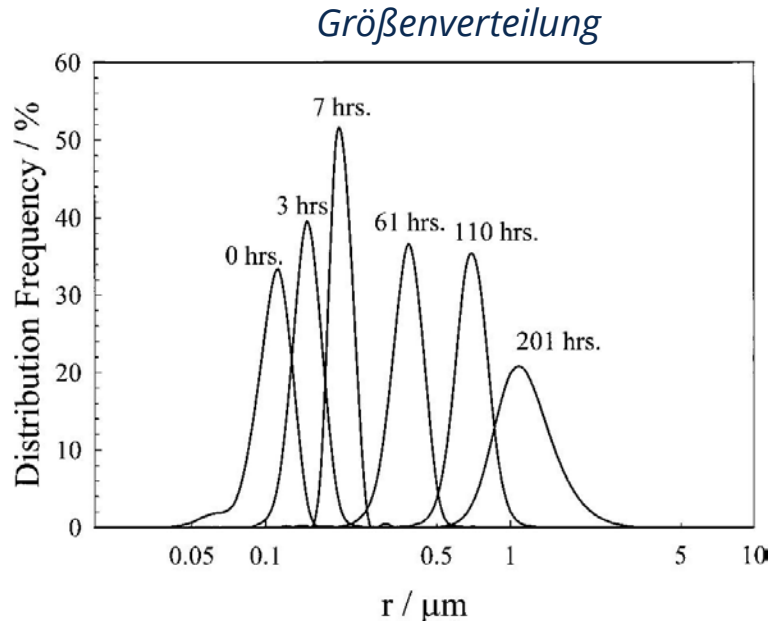


Ostwald-Reifung



Ostwaldreifung von Emulsionen

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

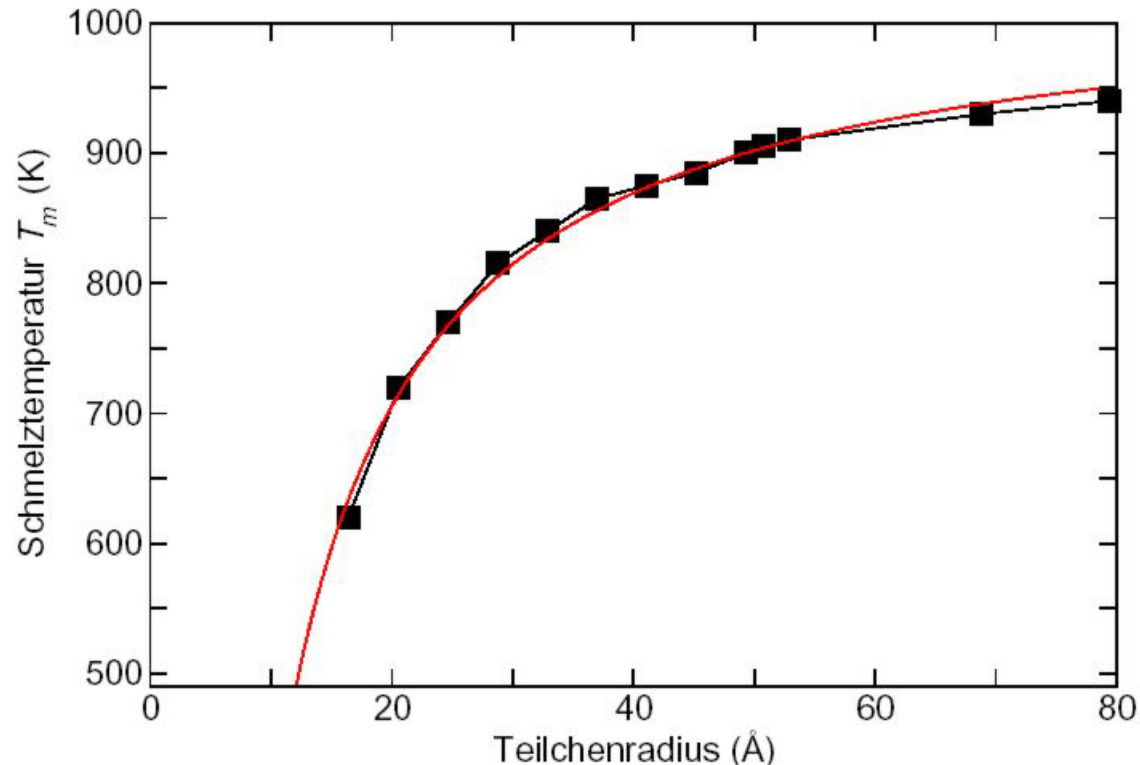


Lifshitz-Slyozov-Wagner-Modell:

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

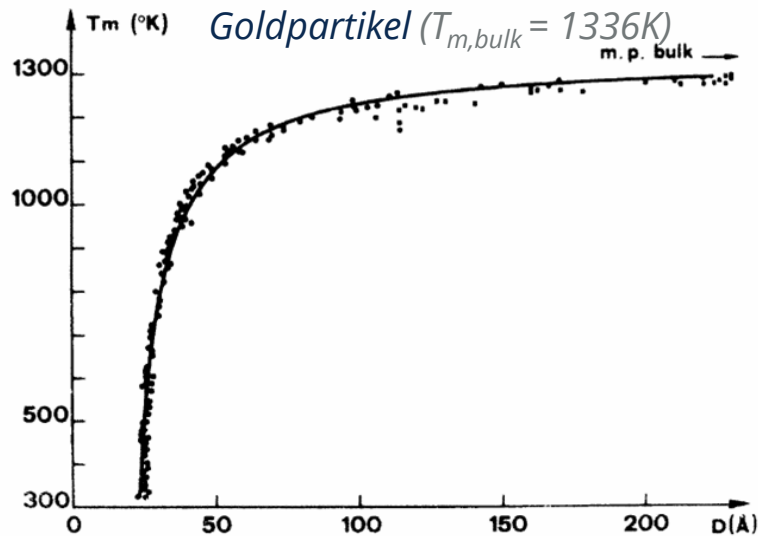
γ GF-Spannung, D_m Diffusionskoeffizient im LM, c_{sat} Löslichkeit, V_m molares Volumen

Schmelztemperatur von Aluminium

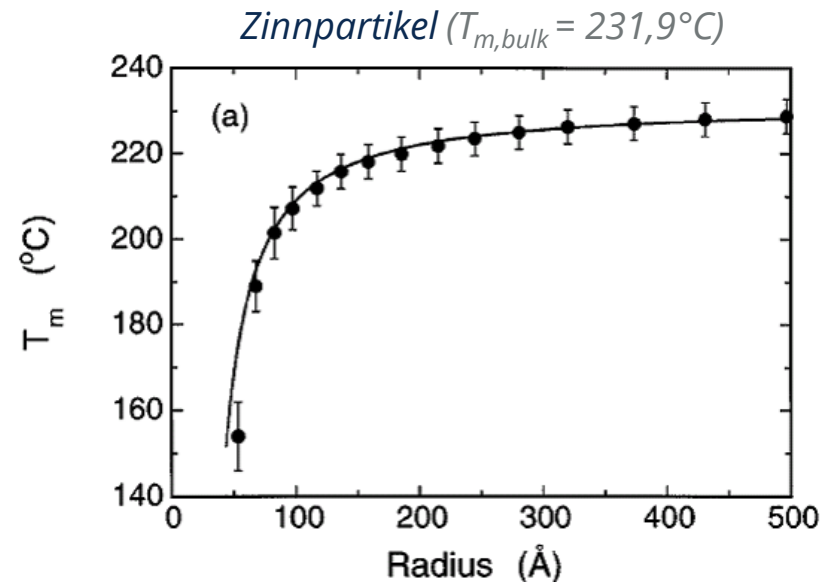


- M. Kreth, Dissertation, Uni Duisburg, 2001.
- *bulk value*: 933,25 K (660,1°C)

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**.

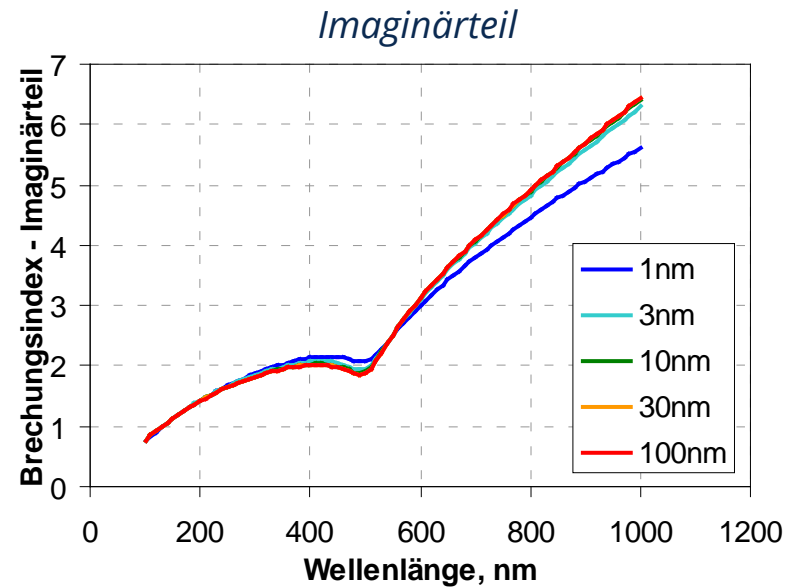
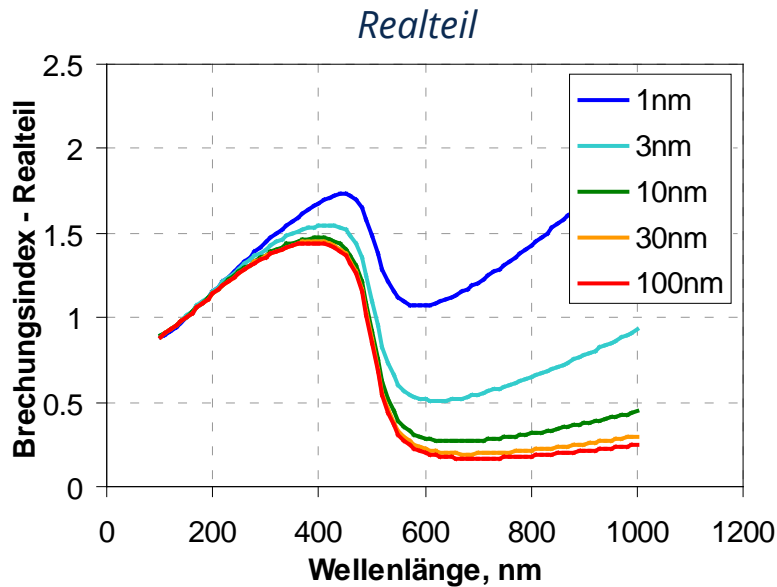
Elektronische und optische Eigenschaften

- statische Permittivität ε_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



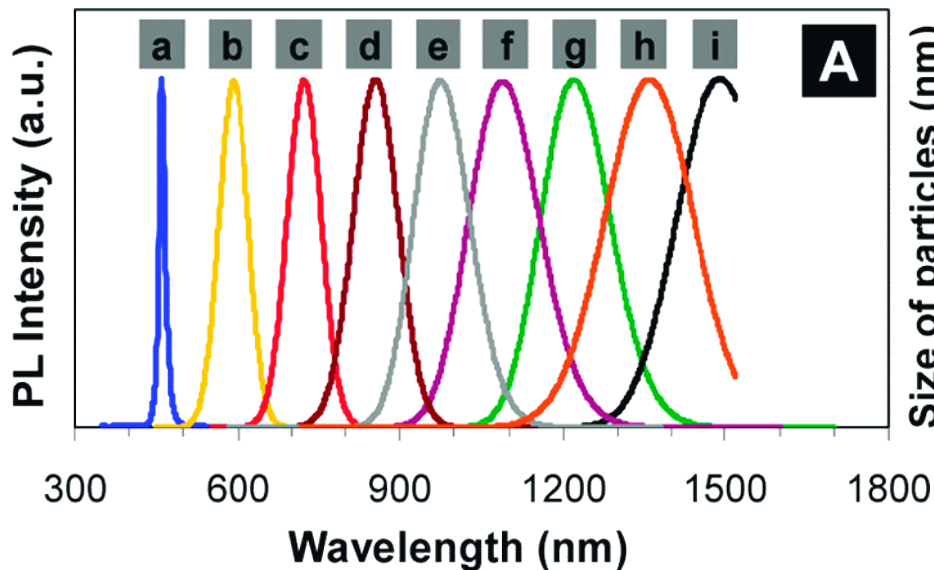
6 nm

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

Quantendots – Größenabhängigkeit der Leuchtfarbe

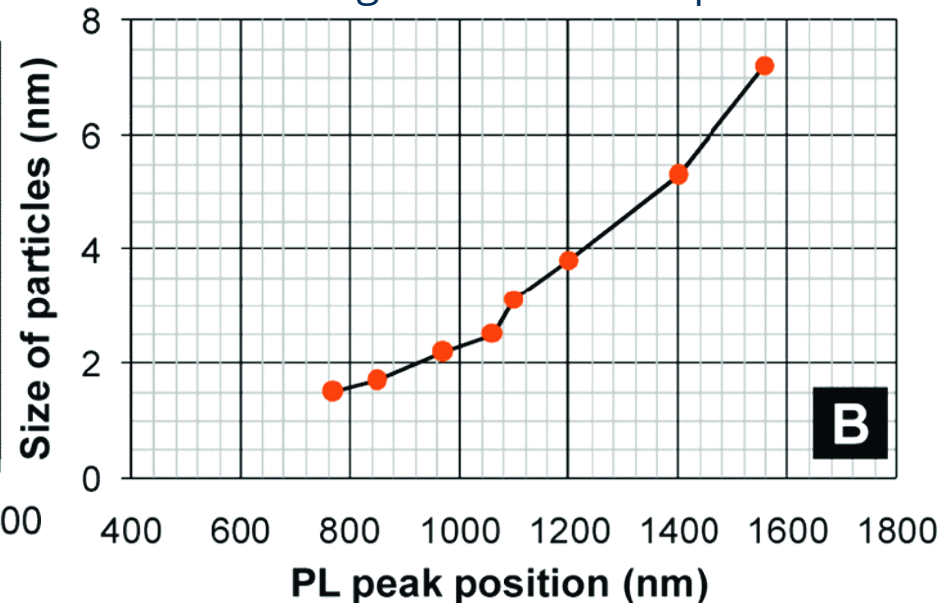
Xie et al., *Chem. Mater.*, 22(13):3820–3822, 2010; doi:10.1021/cm1008653

Photolumineszenzspektren
von Cd_3P_2 -Nanokristallen



(a) <1.5 nm, (b) <1.5 nm, (c) 1.5 nm, (d) 1.8 nm,
(e) 2.4 nm, (f) 3 nm, (g) 4 nm, (h) 5.5 nm, (i) 7.6 nm

Korrelation zwischen Kristallgröße
und Lage des Emissionspeaks

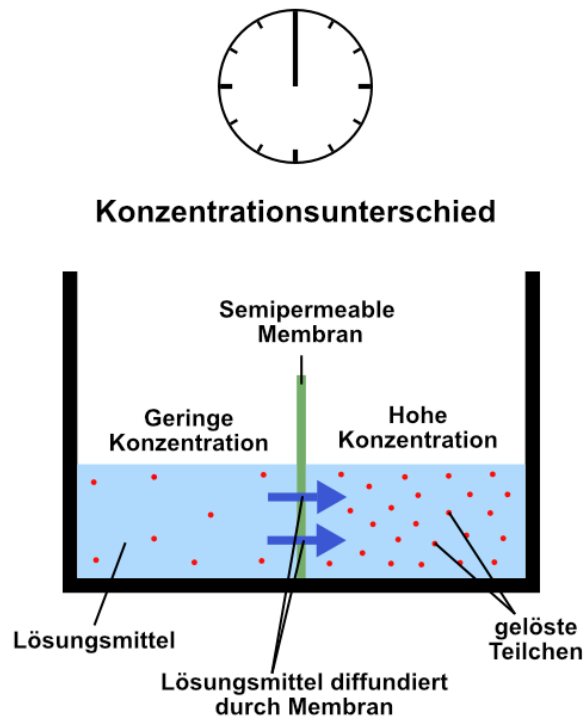


Photolumineszenzspektroskopie:

Spektralanalyse der phosphoreszierenden Strahlung nach Anregung mit hoch-energetischem, d.h. kurzwelligem, Licht

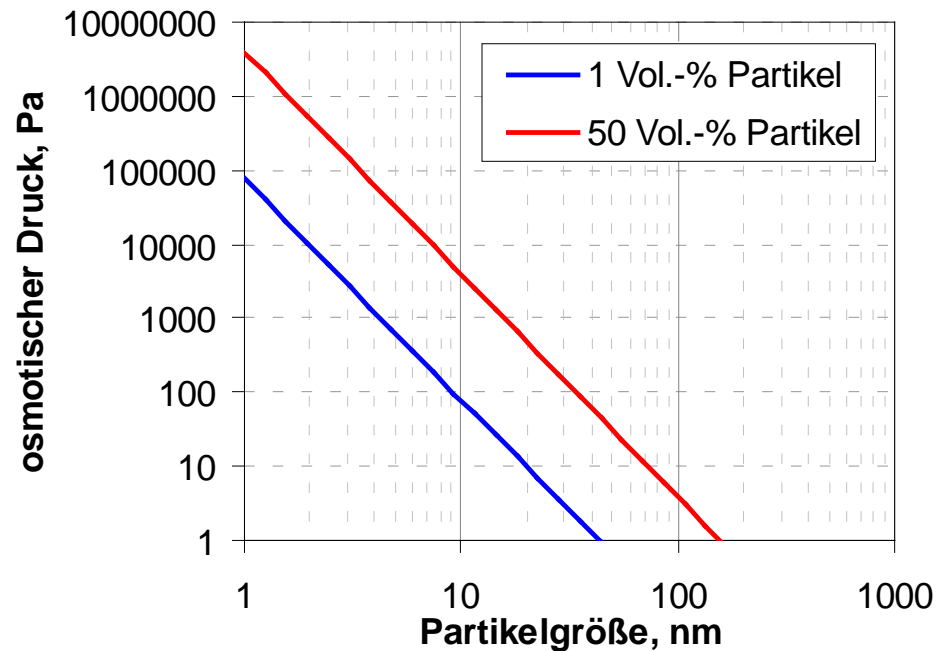
3. Osmotischer Druck

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

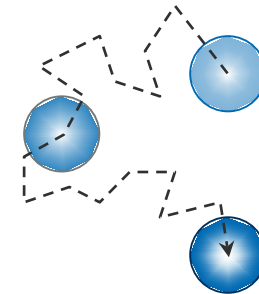
4. Diffusion

Was ist Diffusion?

1. Mikroskopischer Prozess

stochastische Bewegung infolge von Stößen durch die Lösemittelmoleküle
→ diffusive Bewegung

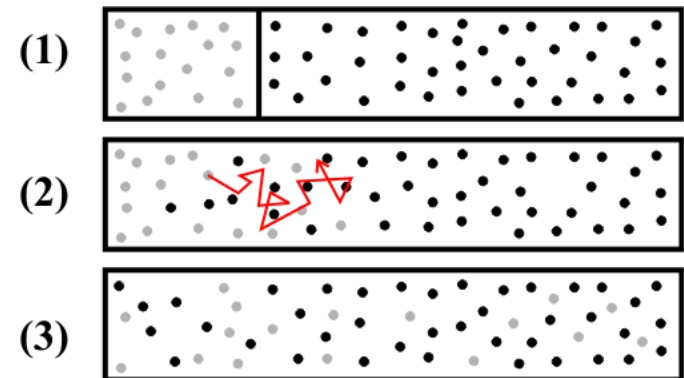
$$\overline{\Delta r^2} = 2 \cdot D \cdot t$$



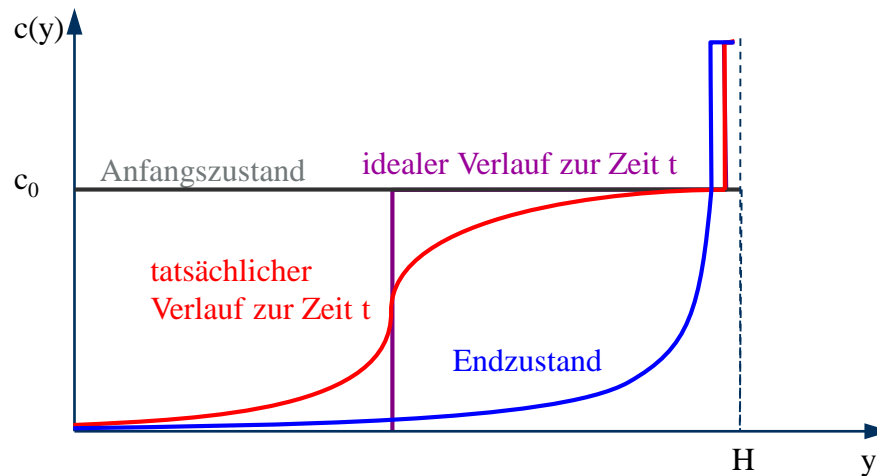
2. Makroskopische Wirkung

Ausgleich von Konzentrationsgradienten
→ 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

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

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

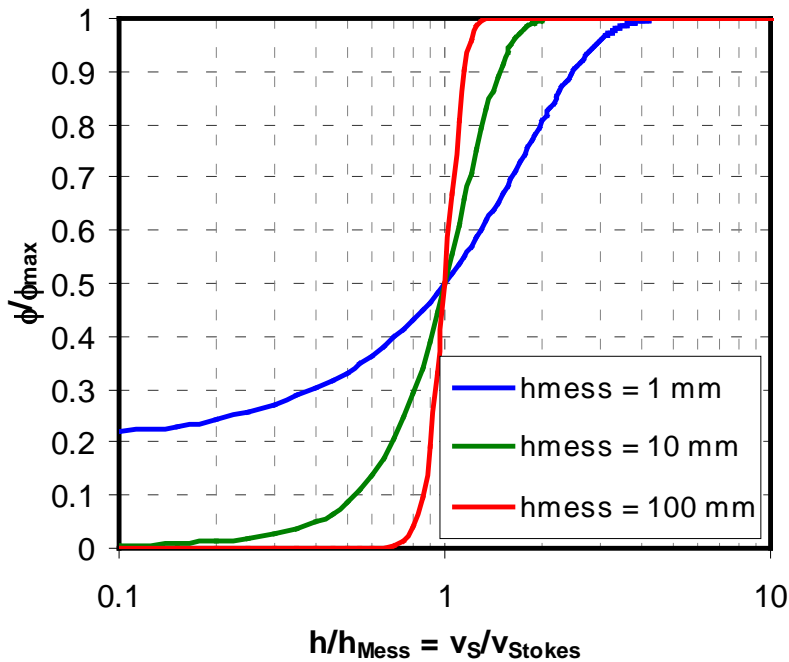
- Partikeldiffusionskoeffizient: $D = \frac{kT}{3\pi\eta_F x}$ (Stokes-Einstein-Gleichung)
- Sinkgeschwindigkeit $v_s = \frac{g\Delta\rho x^2}{18\eta_F}$

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

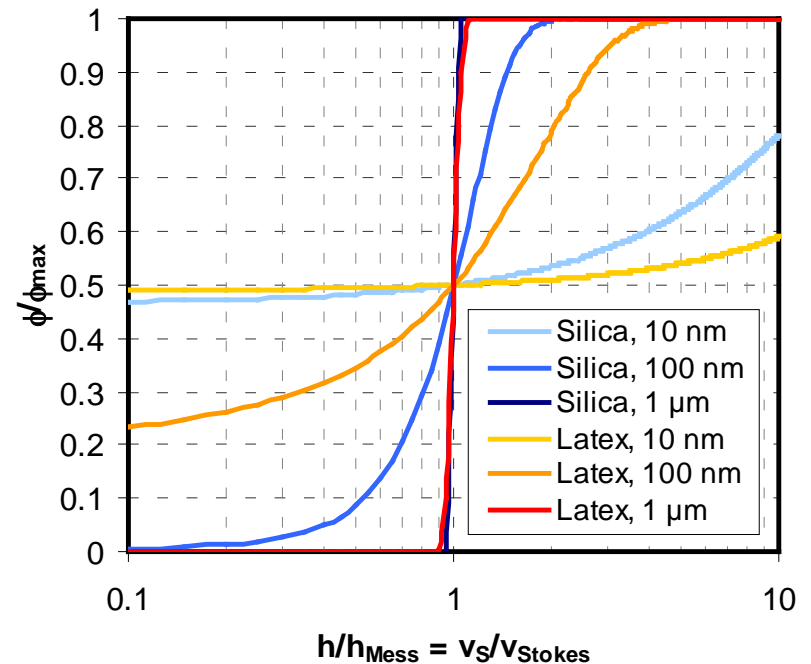
- Gravitationslänge $l_g = \frac{k_B T}{\Delta\rho V g}$

- z.B. 1 μm SiO_2 in H_2O \rightarrow 0.7 μm , 10 nm \rightarrow 67 cm; 10 nm Au in H_2O \rightarrow 4 cm

Sedimentations-Diffusions-Profile



Einfluss der Messposition
(Silica, 100 nm)



Einfluss der Größe
(Messposition 10 mm)

