

Abschlussbericht

zum durch die Max-Buchner Forschungsstiftung geförderten Forschungsvorhaben

***Entwicklung eines grenzflächenkontrollierten Prozesses zur Klassierung von Nanopartikeln
< 10 nm***

der Forschungsstelle

*Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik (LFG) und Interdisziplinäres Zentrum
für funktionale Partikelsysteme (FPS),
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU)*

Kontakt:

Dr.-Ing. Doris Segets
Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik
Cauerstraße 4

Tel.: +49 9131 85 29404
Fax: +49 9131 85 29402

Email: Doris.Segets@fau.de

1. Zielsetzung

Ziel des vorliegenden Forschungsvorhabens war die Erschließung einer potentiell skalierbaren Prozesstechnik für die Klassierung von Nanopartikeln (NP) < 10 nm durch gröÙenselektive Ausflockung (engl.: *Size Selective Precipitation*, SSP). Während SSP als Klassierprozess für kolloidale Feinstteilchen (Halbleiter, Edelmetalle) zum Zeitpunkt der Antragstellung bereits bekannt war,[1-3] gab es lediglich eine Arbeit - der Antragstellerin - zur Quantifizierung des Klassierprozesses mittels Trennkurve $T(x)$ und daraus abgeleiteter Trennschärfe κ .

Abb. 1a fasst zunächst den grundlegenden Ablauf eines SSP Experiments zusammen. Durch Zugabe eines schlechten Dispergiermediums zu einer Suspension stabiler Teilchen - z.B. unpolares 2-Propanol zu ZnS:Mn Partikeln mit hydrophilen Oberflächeneigenschaften, welche daher gut in H₂O zu dispergieren sind - wird das selektive Ausflocken größerer Strukturen realisiert. Diese lassen sich durch Zentrifugation vom Überstand abtrennen, trocknen und redispergieren. Der Überstand steht im Anschluss für einen weiteren Klassierschritt zur Verfügung.

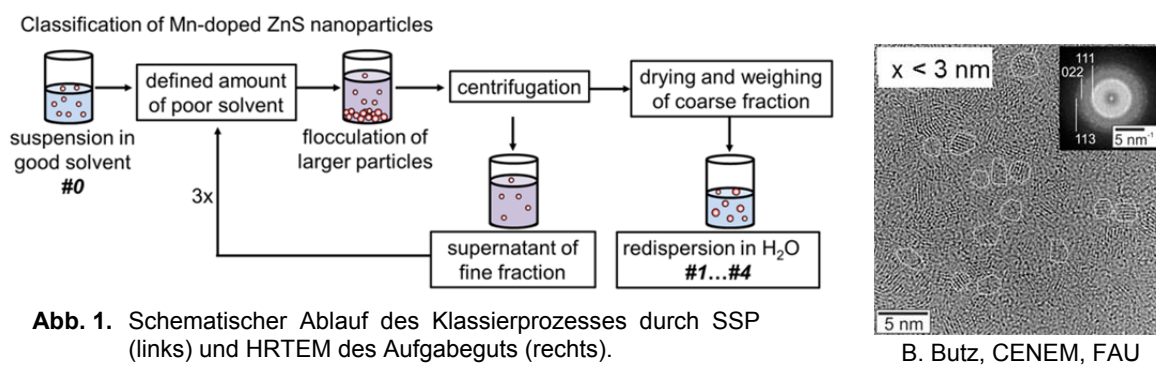


Abb. 1. Schematischer Ablauf des Klassierprozesses durch SSP (links) und HRTEM des Aufgabeguts (rechts).

B. Butz, CENEM, FAU

Aufgrund des vielversprechenden Klassierergebnisses mit Grob- und Feingutausbringen von mehr als 0.6 und scharfen Trennungen ($\kappa = 0.75$), sollte die SSP im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens erstmals quantifiziert und mechanistisch durchdrungen werden. Dies bildet im nächsten Schritt die Grundlage für die Entwicklung eines kontinuierlichen Klassierverfahrens, welches auch im größeren Maßstab anwendbar ist.

2. Material und Methoden

Alle Versuche wurden an ZnS NP mit Partikeldurchmessern $x_{1,3}$ von 1.69 nm (ZnS-0), 2.00 nm (ZnS-1) und 1.83 nm (ZnS-2) durchgeführt, welche in der Gruppe der Antragstellerin wie in der Literatur beschrieben synthetisiert wurden.[4, 5] Für alle Klassierversuche wurden hochreine Lösemittel (z.A.) verwendet. Die Partikelgrößenverteilungen (PGVen, volumengewichtet) des Aufgabeguts, Grob- und Feingutes wurden aus Absorptionsspektren gemäß Segets et al. berechnet.[4, 6] Die Grob- und Feingutmengenanteile wurden nach Trocknen der einzelnen Fraktionen durch Wiegen bestimmt. Ebenso wurde sichergestellt, dass über alle durchgeführten Versuche die Massenbilanz geschlossen war ($m_{\text{Aufgabegut}} = m_{\text{Grobgut}} + m_{\text{Feingut}}$; $g + f = 1$).

3. Analytische Beschreibung des Klassierergebnisses

In einer ersten Reihe an Parameterstudien wurde systematisch der Einfluss i) des Mischens, ii) der PGV des Aufgabeguts, iii) der Feststoffkonzentration des Aufgabeguts, sowie iv) der Anzahl an Reinigungszyklen für unterschiedliche Lösemittel-/Antilösemittelgemische untersucht. Es zeigte sich, dass bei einer festgelegten Lösemittelzusammensetzung (Art und Volumenverhältnis) die Trennkurve unabhängig von den genannten Parametern konstant bleibt. Erst bei hohen Feststoffkonzentration (> 10 g/L) kommt es zu einem vollständigen Zusammenbruch der Stabilität und alle Teilchen flocken aus. Einzige generell zu gewährleistende Randbedingung für eine erfolgreiche Klassierung ist ein auf Primärpartikelebene dispergiertes Aufgabegut zu Beginn des

Prozesses. Dies ist erforderlich um zu gewährleisten, dass alle Teilchen gleichermaßen an der Klassierung teilnehmen.

Exemplarisch ist in Abb. 2 das Ergebnis für die Klassierung von ZnS-0 mit konstantem H₂O/MeOH-Verhältnis (relative Permittivität $\epsilon_r = 46$, Details sind Ref. [5], SI 1 und 2 zu entnehmen) und unterschiedlichen Feststoffkonzentrationen zwischen 0.3 und 5.0 g/L gezeigt. Aus Abb. 2a geht zunächst hervor, dass mit zunehmender Masse an eingewogenem Aufgabegut die absolute Masse im Feingut linear zunimmt (blaue Quadrate, bestimmt durch Trocknen und Wiegen). Der Massenanteil liegt allerdings konstant bei etwa 60 % (schwarze Dreiecke). D.h. unabhängig von der Masse an Partikeln im System sind nach SSP 60 % der Teilchen im Fein- und 40 % der Teilchen im Grobgut.

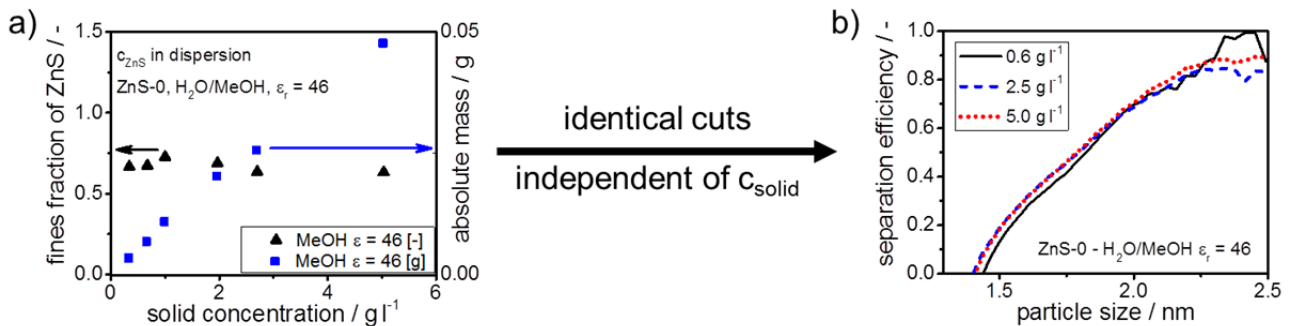


Abb. 2. a) Relative (schwarze Dreiecke) und absolute (blaue Quadrate) ZnS-Konzentrationen (ZnS-0) im Überstand für Feststoffkonzentrationen zwischen 0.3 und 5.0 g/L (Klassieren mit H₂O/Methanol, $\epsilon_r = 46$); b) exemplarische Darstellung der zugrunde liegenden Trenngrade für Feststoffkonzentrationen von 0.6 g/L (schwarze, durchgezogene Linie), 2.5 g/L (blaue, gestrichelte Linie) und 5.0 g/L (rote, gepunktete Linie).

Um die dem Grob- und Feingut zugrunde liegende Verteilung der verschiedenen Teilchengrößenklassen zu vergleichen, gilt es den Trenngrad $T(x)$ zu ermitteln:

$$T(x) = \frac{g q_g(x)}{q_A(x)} \quad 1$$

Mit dem Grobgutmengenanteil g , der PGV des Grobguts q_g , der Partikelgröße x , sowie der PGV des Aufgabeguts q_A . Aus den exemplarisch für Aufgabegutkonzentrationen zwischen 0.6 und 5.0 g/L in Abb. 2b gezeigten Trennkurven geht hervor, dass $T(x)$ unabhängig von der Masse im System ist. Dies deckt sich mit den in Abb. 2a dargestellten Ergebnissen, entspricht allerdings nicht dem für Agglomerationsprozesse erwarteten Verhalten, dass größere Teilchenanzahlkonzentrationen aufgrund der größeren Auftreffraten stärker agglomerieren (s.a. Abschnitt 4 zum Mechanismus der SSP).

Da wie bereits erwähnt ein ähnliches Verhalten für alle genannten Einflussparameter i)-iv) zu beobachten war, zeigten die Versuche, dass SSP am ehesten über ein Massenwirkungsgesetz zu beschreiben ist. Ein definiertes Mischungsverhältnis zwischen einem guten und einem schlechten Lösemittel führt immer zu einer bestimmten Verteilung einer Partikelgröße x_i in geflocktes Grob- und dispergiertes Feingut. Die zugrunde liegende Dissoziationskonstante K_{diss} ist größenabhängig und lässt sich direkt mit dem Wert des Trenngrads $T(x_i)$ korrelieren:

$$K_{diss,i}(x_i) = \frac{1 - T(x_i)}{T(x_i)} \quad 2$$

Gleichung 2 ermöglicht einerseits eine analytische Beschreibung der SSP und zeigt andererseits die enorme Robustheit der Methode gegenüber Schwankungen im Aufgabegut. Gerade letzteres ist für die in Abschnitt 5 diskutierte Skalierbarkeit der SSP von großer Bedeutung.

4. Mechanismus der SSP

Basierend auf den in Abschnitt 3 diskutierten Abhängigkeiten lässt sich die der SSP zugrunde liegende Größenabhängigkeit wie in Abb. 3 dargestellt mechanistisch erklären. Aufgrund der geringen Teilchendurchmesser $\ll 10$ nm sind sowohl kleine (Abb. 3, oben links) als auch größere Teilchen (Abb. 3, oben rechts) in erster Linie sterisch über kurzkettige Liganden (meist kleine Moleküle aus der Partikelsynthese) in einem guten Dispergiermedium gegenüber Agglomeration stabilisiert. Aufgrund der geringen Teilchendurchmesser sind die wirkenden van der Waals-Kräfte zwar absolut betrachtet gering, skalieren aber dennoch linear mit dem Partikeldurchmesser. Kommt es nun, z.B. durch Zugabe eines schlechten Dispergiermediums, zu einer Verringerung der sterischen Repulsion, sind kleinere Teilchen immer noch auf Primärpartikelebene dispergiert (Abb. 3, unten links), größere Teilchen flocken allerdings reversibel zu größeren Verbänden (Abb. 3, unten rechts).

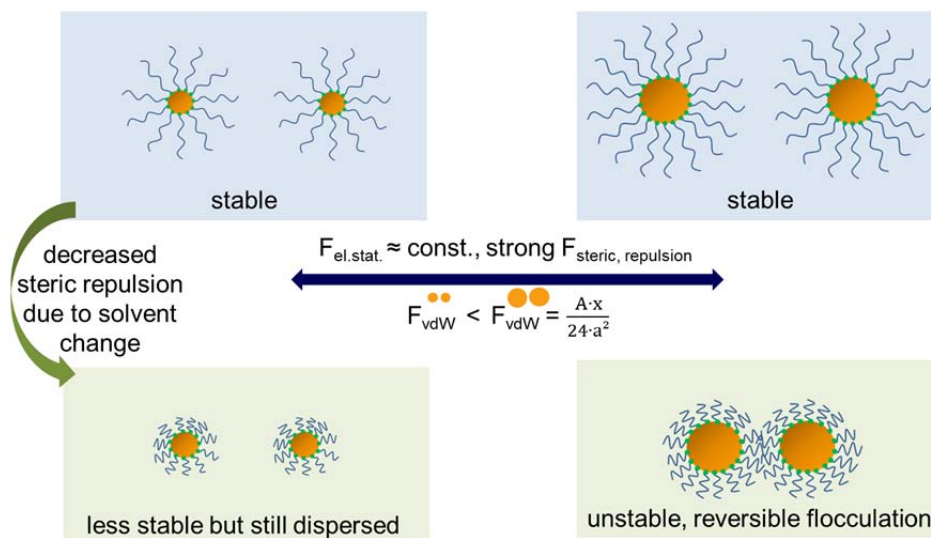


Abb. 3. Visualisierung der Größenabhängigkeit der SSP. Oben: stabile Dispersion in einem guten Dispergiermedium; unten: teilweise geflockte Dispersion, bei der nur kleine Teilchen vereinzelt als Primärpartikeln vorliegen.

Da allerdings auch im Fall der geflockten Partikeln aufgrund der Ligandenhülle kein Partikel-Partikelkontakt hinsichtlich der anorganischen Partikelkerne vorliegt, ist der Vorgang reversibel. Die Teilchen können bei entsprechender Dispergierung (z.B. Ultraschall, moderates Rühren) in einem guten Medium wieder vollständig vereinzelt werden. Dies erlaubt den Einsatz der SSP als präparatives Klassierverfahren.

5. SSP als kontinuierliches Verfahren

Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen konnte im letzten Teil des Projekts ein Vorschlag für die Durchführung eines quasi-kontinuierlichen Klassierverfahrens für Halbleiternanopartikeln entwickelt werden. Dieses beruht auf der Flockenabtrennung durch Filtration (Abb. 5a und b: aus eigenen Mitteln eingebrachter Filtrationsaufbau mit Fraktionensammler, ~18 k€), wobei mind. zwei Filter im Wechsel betrieben werden. Während der Beladung überströmt das die Flocken enthaltende Lösemittelgemisch den Filter, wobei die Flocken (> 100 nm, bestimmt über analytische Zentrifugation und statische Lichtstreuung) zurückgehalten werden, während die um Größenordnungen kleineren Primärpartikeln < 2 nm ins Filtrat gelangen. Hierbei sind entweder Oberflächenfilter mit entsprechend geringem Porendurchmesser ($< 0.2 \mu\text{m}$) oder direkt Tiefenfilter zu verwenden.

Die Regeneration bei zu großem Druckverlust aufgrund der Ausbildung eines Filterkuchens (Oberflächenfiltration) oder vollständiger Beladung der Membran (Tiefenfiltration) erfolgt vergleichsweise einfach durch Durchströmen des Filters mit einem guten Dispergiermedium. Dies führt zur vollständigen Redispergierung der zuvor abgeschiedenen, das Grobgut enthaltenden Flocken und erlaubt somit eine vollständige und äußerst effiziente Regenerierung des Filters.

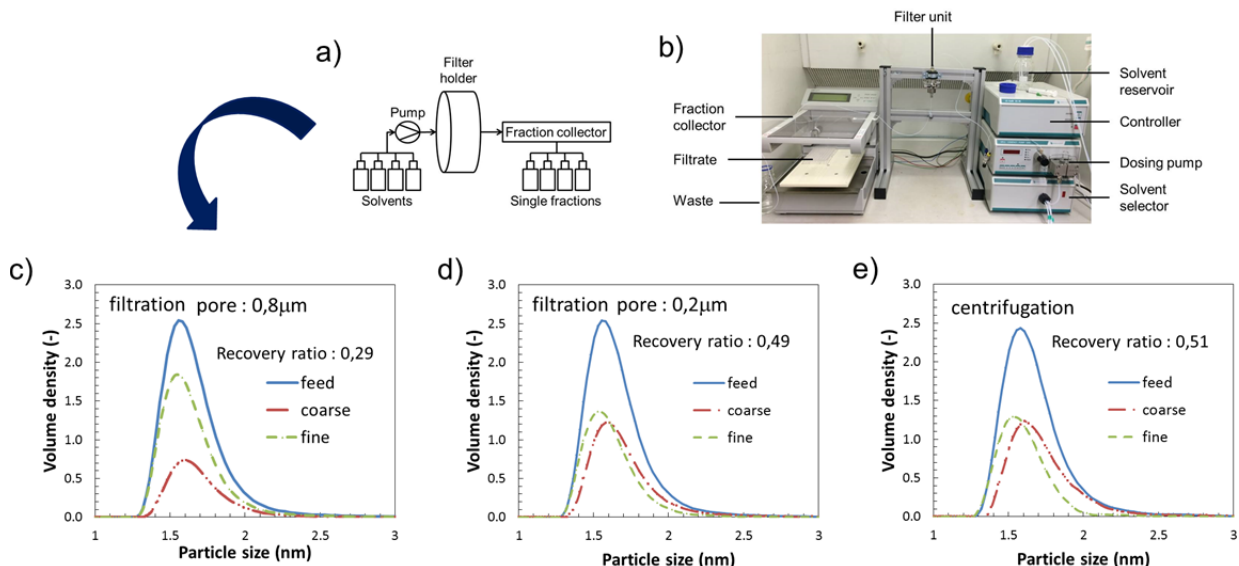


Abb. 4. a) Schematische Darstellung des Filtrationsaufbaus; b) Foto des Filtrationsaufbaus; c) Klassierergebnis mit Flockenabtrennung durch Celluloseacetatfilter mit einer Porengröße von 0.8 μm ; d) Klassierergebnis mit Flockenabtrennung durch Celluloseacetatfilter mit einer Porengröße von 0.2 μm ; e) Klassierergebnis mit Flockenabtrennung durch Zentrifugation als Richtwert. Alle Klassierversuche mit $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH} = 20:80$.

Durch entsprechenden Betrieb von zwei Filtern im Wechsel ist eine kontinuierliche Klassierung potentiell erreichbar. Letzteres wurde aufgrund der umfassenden Parameterstudien noch zurückgestellt und soll nun im Rahmen eines Folgeprojekts weiter untersucht werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens wurde die größenselektive Ausflockung (SSP) systematisch untersucht. Basierend auf Parameterstudien zum Einfluss i) des Mischens, ii) der Partikelgrößenverteilung (PGV) des Aufgabeguts, iii) der Feststoffkonzentration des Aufgabeguts, sowie iv) der Anzahl an Reinigungszyklen für unterschiedliche Lösemittel-/Antilösemittelgemische, konnte erstmals eine analytische Beschreibung der Verteilung einer Partikelgröße x_i in geflocktes Grob- und dispergiertes Feingut gefunden werden.

Es zeigte sich, dass SSP nicht wie für Agglomerationsprozesse zu erwarten von der Partikelkonzentration abhängt, sondern rein über die Art der eingesetzten Lösemittelchemie bestimmt wird. Mechanistisch lässt sich dieses Verhalten durch das Wechselspiel aus größenabhängiger van der Waals Kraft und sterischer Repulsion erklären, ist allerdings noch nicht vollständig verstanden.

Im letzten Schritt wurden die Flockengrößen mittels analytischer Zentrifugation und statischer Lichtstreuung zu $> 100 \text{ nm}$ bestimmt. Dies ermöglichte erste erfolgreiche Untersuchungen zur Flockenabtrennung durch Oberflächenfiltration.

Diese äußerst vielversprechenden Arbeiten sollen im Rahmen eines Folgeprojekts, bei dem zwei Filter im Wechsel eingesetzt werden, fortgeführt werden. Erstmals würde dies die Anwendung der SSP als quasikontinuierliches Klassierverfahren, welches einer kontinuierlichen Partikelsynthese nachgeschaltet werden kann, erlauben.

7. Literaturverzeichnis

1. Komada, S., et al., *Optical properties of manganese-doped zinc sulfide nanoparticles classified by size using poor solvent*. Adv. Powder Technol., 2012. **23**: p. 872-877.
2. Murray, C.B., D.J. Norris, and M.G. Bawendi, *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites*. J. Am. Chem. Soc., 1993. **115**: p. 8706-8715.
3. Vossmeier, T., et al., *CdS nanoclusters: synthesis, characterization, size dependent oscillator strength, temperatureshift of the excitonic transition energy, and reversible absorbance shift*. J. Phys. Chem., 1994. **98**: p. 7665-7673.
4. Segets, D., et al., *Quantitative evaluation of the size selective precipitation of Mn-doped ZnS quantum dots by size distributions calculated from UV/Vis absorbance spectra*. J. Nanopart. Res., 2013. **15**: p. 1486.
5. Segets, D., et al., *Classification of zinc sulfide quantum dots by size: insights into the particle surface-solvent interaction of colloids*. J. Phys. Chem. C, 2015. **119**: p. 4009-4022.
6. Segets, D., et al., *Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility and surface energy*. ACS Nano, 2009. **3**: p. 1703-1710.