

**„Kontinuierliche Mikromischer-Synthese von
größenkontrollierten Silicananopartikeln aus
Natriummetasilikat“**

Dissertation
zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Andrea Bendix
geboren in Hildesheim

Mainz, 2018

D77

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

C'mon das geht auch klüger.

– Fatoni

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	vii
1. Abstract	vii
2. Kurzzusammenfassung	viii
1. Einleitung und Motivation	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Kolloidale Dispersionen	5
2.1.1. Stabilität kolloidaler Dispersionen	7
2.1.1.1. Van-der-Waals-Anziehung	8
2.1.1.2. Elektrostatische Abstoßung	10
2.1.1.3. DLVO-Theorie	13
2.1.1.4. Sterische Stabilisierung	15
2.2. Synthesemethoden von (Silica-) Nanopartikeln	17
2.2.1. LaMer-Modell	18
2.2.2. Der Sol-Gel-Prozess	19
2.2.2.1. Der Stöber-Prozess	20
2.2.3. Kontinuierliche Mikromischer-Synthese	23
2.3. Strömungen	26
2.3.1. Reynoldszahl	26

2.3.2.	Laminare Strömungen	29
2.3.3.	Turbulente Strömungen	31
2.4.	Konvektion und Diffusion	33
2.5.	Statische Mikromischer-Prinzipien	36
2.5.1.	Raupenmischer CPMM R600	40
2.5.2.	Schlitz-Interdigitalmischer SIMM V2	42
2.5.3.	Trennschichtmischer	44
3.	Weiterentwicklung des eingesetzten Trennschichtmischers	46
3.1.	Auswahl des Mixers	46
3.2.	Design und Funktion des Trennschichtmischers	48
4.	Kontinuierliche Silicananopartikel-Synthese	56
4.1.	Mischer-Parameter für D_1	58
4.2.	Stabilisierung der Nanopartikel	61
4.3.	Veränderter Durchmesser – Parameter für D_2	64
4.4.	Einfluss der eingesetzten PEG-Silan-Menge	66
4.5.	Einfluss der PEG-Silan-Zugabe mit und ohne zusätzlichem Mi- scher	69
4.6.	Stabilität der Nanopartikel	74
4.7.	Partikelkonzentration	84
4.8.	PEG-Silan-Bindung an Partikeloberfläche	88
4.9.	Vergleich zu bestehenden Methoden	89
4.10.	Fazit	92
5.	Zusammenfassung und Ausblick	93
5.1.	Zusammenfassung	93
5.2.	Ausblick	96

6. Eingesetzte Chemikalien und Techniken	98
6.1. Chemikalien und Geräte	98
6.2. Charakterisierung	100
6.2.1. Transmissionselektronenmikroskopie	100
6.2.2. Dynamische Lichtstreuung	105
7. Experimenteller Teil	113
7.1. Vorversuche	115
7.1.1. Volumenverhältnis Natriummetasilikatlösung zu Salz- säure (AnB009)	115
7.1.2. Volumenverhältnis Natriummetasilikatlösung zu Schwe- felsäure (AnB014)	116
7.2. Mischer	117
7.2.1. Bereich laminarer Strömung (AnB008)	117
7.2.2. Flussraten für Durchmesser 1: $D_1 = 100 \pm 4 \mu m$	119
7.2.2.1. Variation der Flussraten I (AnB015)	119
7.2.2.2. Variation der Flussraten II (AnB016)	120
7.2.3. Flussraten für Durchmesser 2: $D_2 = 120 \pm 4 \mu m$ (AnB024)	121
7.3. Synthese	122
7.3.1. Versuche bei Durchmesser 1: $D_1 = 100 \pm 4 \mu m$	122
7.3.1.1. Einfluss der NaOH-Zugabe (AnB019)	122
7.3.1.2. Einfluss der PEG-Silan-Zugabe (AnB020)	123
7.3.2. Versuche bei Durchmesser 2: $D_2 = 120 \pm 4 \mu m$	124
7.3.2.1. Test mit vergrößertem Durchmesser (AnB021)	124
7.3.2.2. Einfluss der Menge an zugegebenem PEG-Silan (AnB025)	125

7.3.2.3. Einfluss eines Mischers bei der Zugabe von PEG-Silan (AnB026)	126
7.3.3. Zum Vergleich: Batch-Synthese unter den gleichen Kon- ditionen (AnB027)	128
7.3.4. Zum Vergleich: Silicananopartikel nach Stöber (AnB023)	129
A. Literatur	130
B. Abbildungsverzeichnis	141
C. Tabellenverzeichnis	146
D. Abkürzungsverzeichnis	148

Zusammenfassung

1. Abstract

In nearly every part of daily life silica nanoparticles can be found. They can be synthesized by the sol-gel process. For industrial synthesis the gelation of sulfuric acid and sodium metasilicate is used.

Particles obtained by this process are mostly not free particles but bound in aggregates. This leads to a dissipation of material as only the properties of particles on the surface of the aggregate can be fully utilized. The industrial synthesis is a discontinuous process with known disadvantage of mixing in huge vessels leading to nonhomogeneous distribution of reactants and temperature.

In this thesis a micromixer with separated layers was specially adapted for the reaction of sulfuric acid and sodium metasilicate which could be executed as continuous process. Different sized nanoparticles were obtained. To stabilize the nanoparticles in solution two PEG silanes with different chain length were employed. Using the same amount of PEG silane, particles with larger size were obtained utilizing the silane with longer polymer chain. The stabilized total surface scales with the amount of PEG silane applied.

2. Kurzzusammenfassung

Silicananopartikel sind in fast allen Bereichen des täglichen Lebens von Farben bis hin zur Biomedizin zu finden. Sie lassen sich über einen Sol-Gel-Prozess herstellen, der großtechnisch über einen Gelierungsprozess unter Verwendung von Schwefelsäure und Natriummetasilikat abläuft.

Die so hergestellten Partikel liegen oft nicht als freie Partikel sondern als Aggregate vor, wodurch nur die Eigenschaften der außen liegenden Partikel vollständig genutzt werden können und es zu einer „Verschwendung“ von Material kommt. Beim großtechnischen Prozess handelt es sich um einen diskontinuierlichen Prozess. Die bekannten Probleme dieser Methode sind eine unzureichende Vermischung der Reaktionslösung und die daraus resultierende inhomogene Verteilung der Reaktanden und der Temperatur in der Lösung.

Um einen kontinuierlichen Prozess zu erhalten, wurde in dieser Arbeit ein Trennschichtmikromischer speziell für die Reaktion von Natriummetasilikat und Schwefelsäure entwickelt und angepasst. Dieser ermöglicht die Synthese von unterschiedlich großen Silicananopartikeln. Um die erhaltenen Partikel in Lösung zu stabilisieren, wurden zwei PEG-Silane unterschiedlicher Polymerkettenlänge verwendet. Bei Verwendung des längeren PEG-Silans entstanden größere Partikel als bei Verwendung der selben Menge an PEG-Silan mit kürzerer Kettenlänge. Die stabilisierte Gesamtoberfläche skaliert mit der eingesetzten PEG-Silan-Menge.

1. Einleitung und Motivation

Nanopartikel finden in der heutigen Zeit immer mehr Aufmerksamkeit und Verwendung. Das Wort „nano“ leitet sich von dem griechischen Wort „νόμος“ (nanos) = Zwerg ab ^[1] und beschreibt bereits die wichtigste Eigenschaft der Nanopartikel: ihre Größe. Je nach Definition schließt dies Partikel mit einer Größe von 1 - 100 nm (Definition der EU^[2]) oder alle Partikel $< 1 \mu m$ (Definition der FDA^[3]) ein.

Nanopartikel weisen aufgrund ihrer geringeren Größe andere physikalische und chemische Eigenschaften als größere Partikel des selben Materials auf. So sorgt generell das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Nanopartikel zu einer überproportional großen Reaktionsfläche zwischen Partikel und Umgebung.^[4] Hinzu kommen die Möglichkeiten Nanopartikel gezielt in bestimmten Geometrien, mit definierten Oberflächen und Porositäten sowie mit magnetischen Eigenschaften herzustellen.^{[5],[6],[7]} Die daraus resultierenden Bulk-Nanopartikel unterscheiden sich zum Beispiel in Reaktivität, sowie in den elektronischen und optischen Eigenschaften. Im biomedizinischen Bereich existieren zudem zahlreiche Techniken um die Nanopartikel beispielsweise mit Wirkstoffen zu beladen oder spezifische Antikörper an die Oberfläche zu koppeln. ^{[8],[9]}

Das Interesse an Nanopartikeln im 20. Jahrhundert hat mit diesen zunehmenden technischen Möglichkeiten stetig zugenommen. Heute gelten sie als

Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts und sind in nahezu allen Bereichen des täglichen Lebens zu finden: Werkstoffkunde, Biologie, Chemie^{[10],[11]}, Medizin^{[12],[13],[14],[15]}, Konsumgüter, Elektronik^{[16],[17]} und Optik^{[18],[19],[20]}.^[21]

Einer Studie der EU zufolge wurde der Jahresumsatz von Nanomaterialien weltweit auf 11 Millionen Tonnen mit einem Marktwert von 20 Milliarden Euro geschätzt.^[22] Eine weitere Marktanalyse erwartet zwischen 2016 und 2022 ein Wachstum des globalen Marktes für Nanomaterialien von jährlich 15,5%.^[23] Unter den verschiedenen verwendeten Stoffen aus denen synthetische Nanopartikel erzeugt werden, haben die auf Silica basierten Polymere einen bedeutenden Anteil.^[24]

Ein wichtiges Anwendungsgebiet, das aktuell im Fokus der Forschung steht, ist die Biomedizin, da Silica Nanopartikel als gering toxisch gelten und damit eine gute Biokompatibilität aufweisen. Dies wird unterstützt durch etablierte Verfahren mit denen für den jeweiligen Zweck gezielt Partikelgröße, Porosität und Form eingestellt werden können und durch Methoden zur Oberflächenmodifikation die das Beladen der Partikel mit Wirkstoffen optimieren können.^{[25],[5]}

Nanomaterialien aus Silica werden aber auch bereits seit Jahrzehnten in anderen Bereichen im industriellen Maßstab erzeugt und verwendet. Die Herstellung erfolgt meist mittels irreversibler Aggregation von Primärpartikeln. Diese Produkte sind unter anderem in Farben und Beschichtungen, in Kosmetika, in Tonern, als Additiv in Lebens- oder Futtermitteln und als Füllstoff in Polymeren zu finden.^[26]

In diesen Materialien liegen Nanopartikel zumeist nicht als einzelne freie Partikel vor sondern in Form von großen Aggregaten, welche zwar aus Nanopartikeln bestehen aber außer der vergrößerten Oberfläche oft nicht alle interessanten neuen Eigenschaften nutzen können oder es kommen nur jene

Eigenschaften der Partikel an der Oberfläche zum Tragen, sodass Material „verschwendet“ wird.

An diesen Hintergrund knüpft das Ziel dieser Arbeit an: stabile freie Nanopartikel zu synthetisieren und diese nicht aggregierten Partikel aus der Synthese zu stabilisieren, um die Eigenschaften jedes Partikels nutzen zu können. Da die Prozesse des Wachstums und der Aggregation sehr schnell ablaufen, stellt die Stabilisierung freier homogener Nanopartikel eine große Schwierigkeit bei ihrer Synthese dar. Die Synthese und Stabilisierung der Nanopartikel in dieser Arbeit soll unter Einsatz von Mikromischern in einem kontinuierlichen Prozess geschehen.

Der bekannteste Herstellungsprozess für Silica Nanopartikel in Lösung ist die Methode nach Stöber, die bereits 1968 veröffentlicht wurde und seit dem stetig weiterentwickelt wurde.^[27] Bei der Methode nach Stöber handelt es sich, wie bei den meisten etablierten Herstellungsmethoden von Nanopartikeln, um einen statischen bzw. diskontinuierlichen Batch-Ansatz. Allerdings sind Batch-Prozesse generell mit einigen technischen Herausforderungen verbunden, unter anderem: die homogene Verteilung von Reaktanden und Temperatur im Reaktor, ein ausreichendes aktives Mischen, Vermeidung von Variationen zwischen den einzelnen Ansätzen, Agglomeration und die abschließende Aufreinigung.^[28]

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten ist die in dieser Arbeit entwickelte Herstellungsmethode unter Einsatz von Mikromischern dagegen ein Prozess im kontinuierlichen Durchfluss. Weitere Vorteile einer solchen Methode im Vergleich zu Batch-Prozessen sind zudem ein großes Potential zur Einsparung von Kosten, beispielsweise durch Reduzierung der benötigten Menge an Chemikalien, und die Reduzierung von Prozesszeiten.^{[29],[30],[31]} Zusätzlich wird

weniger Platz für die Reaktoren benötigt und ein Hochskalieren der Produktionsmenge wird über einfache Parallelisierung der Mikroreaktoren erreicht.^[32] Die Durchmischung im Mikromischer von typischerweise im Bereich von Mikrosekunden bietet zudem einen großen Einfluss auf die Synthesereaktion. Ein Nachteil bei der Verwendung von Mikroreaktoren ist dagegen die Neigung zum Verstopfen ("Fouling") aufgrund der kleinen Dimensionen der inneren Strukturen des Reaktors, der auch in dieser Arbeit bewältigt werden musste. Als Ursachen für das Fouling des in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsprozesses können zwei unterschiedliche Faktoren benannt werden: a) Partikelagglomeration im Mischer, die zu großen Partikeln führt, welche den Mischerkanal verstopfen können und b) Partikel-Wand-Wechselwirkungen, die zu einem Aufwachsen der gebildeten Partikel an der Wand des Mixers führen und im weiteren Wachstumsverlauf den Mischer verstopfen. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Mikromischer wurde daher darauf geachtet, dass sein Design den Fouling-Prozess unterbindet.

Fokus dieser Arbeit war die Evaluierung einer Herstellungsmethode von Silica Nanopartikeln und die Weiterentwicklung sowie Anpassung eines vom Fraunhofer IMM entwickelten Mikromixers. Dabei soll sich auf die Synthese gelöster Partikel in einem flüssigen (wässrigen) System konzentriert werden. Anders als bisherige kontinuierliche Prozesse soll nicht der Weg über die Stöber-Synthese gewählt werden, sondern eine Abwandlung des großtechnischen Prozesses der Reaktion von Wasserglas (Natriummetasilikat) und Schwefelsäure. Eine große Herausforderung hierbei ist die Vermeidung der Gelierung des Materials.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Kolloidale Dispersionen

Der Erste, der den Begriff „Kolloid“ einführte, war Thomas Graham im Jahr 1861. Er versuchte mittels Diffusion durch poröse Membranen Lösungen von „Kolloiden“ von Lösungen von „Kristalloiden“ zu unterscheiden.^[33]

Die griechischen Wörter „κόλλα“^[34] (kolla) = Leim und „εἶδος“^[35] (eidos) = Art beschreiben ein Kolloid als „leimartig“. Kolloidale Dispersion meint allgemein die Verteilung eines Stoffes in einem Dispersionsmedium (Gas, Flüssigkeit oder Feststoff), wobei Teilchen der kolloid-dispersen Phase Größenordnungen von 1 bis 1000 nm in mindestens einer Dimension aufweisen.^[36]

Allgemein werden Kolloide unterschieden in:

- A: **Molekülkolloide:** Gelöste Makromoleküle ($\sim 10^9$ Atome), die durch ihre Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel bestimmt werden.
- B: **Assoziationskolloide:** Mizellen, die aus Tensiden gebildet werden, wenn die kritische Mizellenkonzentration (CMC, „critical micell concentration“) überschritten wird.
- C: **Dispersionskolloide:** Je nach Aggregatzustand von disperser Phase im Dispersionsmedium ergeben sich für Kolloide, die durch Dispergierung herstellbar sind, folgende Dispersionen:

- 1) Rauch, Festaerosol: fest in gasförmig
- 2) Nebel, Flüssigaerosol: flüssig in gasförmig
- 3) Suspension, Sol: fest in flüssig
- 4) Emulsion: flüssig in flüssig
- 5) Schaum: gasförmig in flüssig
- 6) Legierung, festes Sol: fest in fest
- 7) feste Emulsion: flüssig in fest
- 8) fester Schaum: gasförmig in fest

Da Kolloide auf Grund ihrer Größe ein großes Oberfläche-Volumen-Verhältnis besitzen, befindet sich der Großteil der Atome bzw. Moleküle dieser Teilchen an der Grenzfläche zum Lösungsmittel. Im Vergleich zu den Molekülen im Inneren des Teilchens, besitzen die Moleküle an der Grenzfläche andere Eigenschaften in Energie und molekularer Anordnung. Dies muss bei der Berechnung thermodynamischer Größen beachtet werden. Die Moleküle an der Grenzfläche besitzen einen Zustand höherer Energie, was darauf zurückzuführen ist, dass die Anziehungskräfte nicht aus allen Richtungen gleich auf die Moleküle wirken. Daher ist die Oberflächenchemie der Teilchen ein wichtiger Aspekt in der Kolloidchemie.^[37]

Kolloidale Dispersionen sind ohne Stabilisierung thermodynamisch instabil. Wie in Gleichung (2.1) gezeigt, wird mit abnehmender Oberfläche $d\sigma < 0$ und somit wird auch der Wert für die freie Enthalpie dG klein.

$$dG = \gamma d\sigma \tag{2.1}$$

mit:

dG : Änderung der freien Enthalpie

γ : Oberflächenspannung

$d\sigma$: Oberflächenänderung

Die freie Enthalpie nimmt also ab, wenn die Teilchen sich annähern und berühren, was die Oberfläche verkleinert und somit die anziehenden Wechselwirkungen zwischen ihnen erklärt.^[38] Diese führen zu irreversibler Aggregation der Kolloidteilchen, was den Zusammenbruch des kolloidalen Zustands bedeutet. Die spontane Umwandlung in einen Zustand geringerer freier Enthalpie durch Aggregation kann nur durch eine Energiebarriere ausreichender Größe verhindert werden. Besteht eine solche Energiebarriere spricht man von einem kolloidal stabilen Zustand. Bei der Synthese von kolloidalen Systemen ist daher immer darauf zu achten, wie die Barriere der freien Enthalpie ausreichend erhöht werden kann. Solch eine Energiebarriere kann durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Teilchenoberflächen induziert werden.

2.1.1. Stabilität kolloidaler Dispersionen

Bei der Stabilisierung kolloidaler Dispersionen werden drei wesentliche Mechanismen unterschieden:^[39]

1. **Elektrostatische Stabilisierung:** An der Oberfläche (oder im Grenzbereich) der Kolloidteilchen müssen Ladungen vorhanden sein. Gegenionen, die eine diffuse Ionenschicht um die Teilchen bilden, kompensieren die Oberflächenladung. Durch die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Ionenschichten wird die Dispersion stabilisiert. Hierbei handelt es sich um eine enthalpische Stabilisierung.
2. **Sterische Stabilisierung:** Sind Makromoleküle kovalent an die Teilchenoberfläche gebunden oder an ihr adsorbiert und handelt es sich bezogen auf die Makromoleküle um ein gutes Lösungsmittel, wird ein

Ineinanderschieben der Teilchenhüllen verhindert. So werden die Kolloidteilchen in einem Abstand gehalten, der zu einer stabilen Dispersion führt. Die Stabilisierung erfolgt in diesem Fall enthalpisch-entropisch.

3. **Verarmungsstabilisierung:** Gelöste Polymere destabilisieren durch Verarmungseffekte kolloidale Dispersionen. Ist die Polymerkonzentration ausreichend hoch, kann es zu einer Restabilisierung der Dispersion kommen. Diese Art der Stabilisierung ist für diese Arbeit nicht relevant und wird nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

2.1.1.1. Van-der-Waals-Anziehung

Durch die Polarisierbarkeit der Kolloidteilchen kommt es zu fluktuierenden elektromagnetischen Feldern. Sie sind die Grundlage der van-der-Waals-Kräfte. Die attraktive van-der-Waals-Kraft hat nur eine sehr geringe Reichweite. Sie ist bei unstabilierten Kolloiden ein wichtiger Faktor. In Gleichung (2.2) ist die van-der-Waals-Wechselwirkung für zwei Teilchen V_A gezeigt, die sich aus der Summation aller möglichen Paare von Atomen ergibt.

$$V_A(r) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4R^2}{r^2} \right) \right] \quad (2.2)$$

mit:

r : Abstand der beiden miteinander wechselwirkenden Teilchenzentren

R : Radien der Teilchen

A : Hamaker-Konstante

Für die Grenzfälle in denen die Teilchen einen großen Abstand (Gleichung (2.3)) oder einen kleinen Abstand (Gleichung (2.4)) haben, ergibt sich für den ersten Fall ein r^6 -Verhalten (wie bei Atomen) und für den zweiten Fall ein

großes Minimum für $r \approx 2R$.

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_A(r) = -\frac{16}{9}A \left(\frac{R}{r}\right)^6 \quad (2.3)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_A(r) = -\frac{A}{12} \frac{R}{(r - 2R)} \quad (2.4)$$

Dieses Minimum kann ein Vielfaches der thermischen Energie ($E = \frac{f}{2}Nk_B T$) erreichen, so dass die Kolloidteilchen dieses Minimum nicht mehr durch die vom dispergierenden Medium vermittelte thermische Energie verlassen können. Die Teilchen aggregieren irreversibel.

In Gleichung (2.5) ist die Hamaker-Konstante A beschrieben, die durch Materialeigenschaften der Teilchen relativ zum dispergierenden Medium gegeben ist. C ist hier die Interaktionskonstante, die die unterschiedliche frequenzabhängige Polarisierbarkeit der Kolloidteilchen beschreibt. Bei gegebener Geometrie bestimmt lediglich die Hamaker-Konstante die Größe der Van-der-Waals-Wechselwirkung.

$$A = \pi^2 C q_1 q_2 \quad (2.5)$$

mit $q_{1,2}$: Anzahl der Atome (oder Moleküle) pro Volumeneinheit

In Gleichung (2.6) ist die Hamaker-Konstante für die Wechselwirkung von Teilchen in einem Medium beschrieben. A_{11} ist die Hamaker-Konstante für die Wechselwirkung zwischen den Molekülen der Teilchen, bei A_{22} handelt es sich um die Hamaker-Konstante für die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Mediums und A_{12} ist die Hamaker-Konstante für die Wechselwirkung zwi-

schen den Molekülen der Teilchen und den Molekülen des Mediums.^{[40],[41],[42]}

$$A_{121} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \quad (2.6)$$

(mit: A_{121} : Teilchen-Lösungsmittel-Teilchen-Wechselwirkung)

Durch Einsetzen der Näherung $A_{12} \approx \sqrt{A_{11}A_{22}}$ in Gleichung (2.6) ergibt sich die in Gleichung (2.7) gezeigte vereinfachte Berechnung der Hamaker-Konstanten von zwei Teilchen (Index 1) in einem Medium (Index 2).

$$A_{121} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right)^2 \quad (2.7)$$

Für den Fall von unterschiedlichen Teilchen (Index 1, 3) in einem Medium (Index 2) gilt Gleichung (2.8).

$$A_{123} = A_{13} + A_{22} - A_{12} - A_{23} \approx \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}} \right) \left(\sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{22}} \right) \quad (2.8)$$

2.1.1.2. Elektrostatische Abstoßung

In Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln dissoziieren die ionisierbaren Gruppen von der Teilchenoberfläche und die Kolloidteilchen bilden Makroionen mit einer großen Elementarladung. Um diese geladenen Teilchen bildet sich eine weitere Schicht aus Gegenionen und – falls in der Lösung vorhanden – Elektolytionen. Diese Ladungsdoppelschichten stabilisieren die Kolloide gegen Aggregation, da sie sich bei Annäherung von zwei Teilchen aneinander überlappen müssen. Die Überlappung wird durch eine stark repulsive Kraft vermieden, die die Kolloidteilchen in einem ausreichenden Abstand zueinander hält und somit ein Aggregieren verhindert.

Helmholtz entwickelte 1897 ein Modell der elektrischen Doppelschicht, bei dem

die Oberfläche der Teilchen dicht mit Gegenionen besetzt ist. Das Potential (1-dimensional) $\psi(x)$ ist auf beiden Seiten der Doppelschicht konstant und nimmt linear ab. Gouy und Chapman erweiterten dieses Modell zu ihrer Theorie der diffusen Doppelschicht, da die Gegenionen auf der Oberfläche der dispersen Phase nicht starr angeordnet sind. Die Konzentration der Gegenionen nimmt wegen der thermischen Bewegung mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche kontinuierlich ab. ^{[43],[44]} Um die Ionenkonzentrationsverteilung zu bestimmen geht man von der Poisson-Boltzmann-Gleichung aus (siehe Gleichung (2.9)).

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -\frac{F}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sum_i z_i c_i \exp\left[-\frac{z_i F}{RT}\psi(x)\right] \quad (2.9)$$

mit:

F : Faradaykonstante

z_i : Ladung

c_i : Konzentration

T : Temperatur

R : allgemeine Gaskonstante

Gleichung (2.9) gilt wenn das Potential (ψ) nur von der x-Koordinate abhängt.

Mit der Debye-Hückel-Näherung, dass $|z_i F \psi(x)| \ll RT$ ist und mit (2.10)

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 I}{\varepsilon_0\varepsilon_r RT} \quad \text{mit der Ionenstärke } I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (2.10)$$

erhält man den Ausdruck in Gleichung (2.11),

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \kappa^2\psi(x) \quad (2.11)$$

dessen allgemeine Lösung in Gleichung (2.12) dargestellt ist.

$$\psi(x) = ae^{kx} + be^{-kx} \quad (2.12)$$

Gleichung (2.13) zeigt die Lösung für vorgegebenes $\psi(0)$ mit der Randbedingung $\lim_{x \rightarrow \infty} \psi(x) = 0$. Es lässt sich aus den Gleichungen erkennen, dass mit zunehmendem Abstand zu der Oberfläche das Potential exponentiell abnimmt und dass das Potential an der Oberfläche mit zunehmender Oberflächenladung zunimmt.^[45]

$$\psi(x) = \psi(0)e^{-\kappa x} \quad (2.13)$$

Der Abstand, bei dem das Potential zum Vergleich zu jenem an der Oberfläche um den Faktor e kleiner ist, bezeichnet man als Debye-Länge bzw. als Dicke der diffusen Doppelschicht. Dies ist beim Abstand $x = \frac{1}{\kappa}$ gegeben.

Bei diesem Modell tritt das Problem auf, dass die räumliche Ausdehnung der Ionen (Teilchenoberfläche und Gegenionen) nicht beachtet wird: die Ladungsschwerpunkte der Ionen können sich beliebig dicht annähern, da sie als Punktladungen angesehen werden. Stern entwickelte ein Modell, das die Modelle von Helmholtz und Gouy-Chapman kombiniert:^[46]

1. Die Stern-Schicht (innere Schicht) wird von den an der Oberfläche fest adsorbierten Gegenionen gebildet, die von der thermischen Bewegung der Lösung nicht beeinflusst werden. Sie entspricht der Helmholtz-Schicht.
2. Die äußere Schicht die der Gouy-Chapman-Schicht entspricht und von Ionen gebildet wird, die weiter von der Oberfläche entfernt sind und der Beeinflussung durch thermische Bewegung unterliegen.

Im Abstand des Radius der Gegenionen, die an der Oberfläche adsorbiert

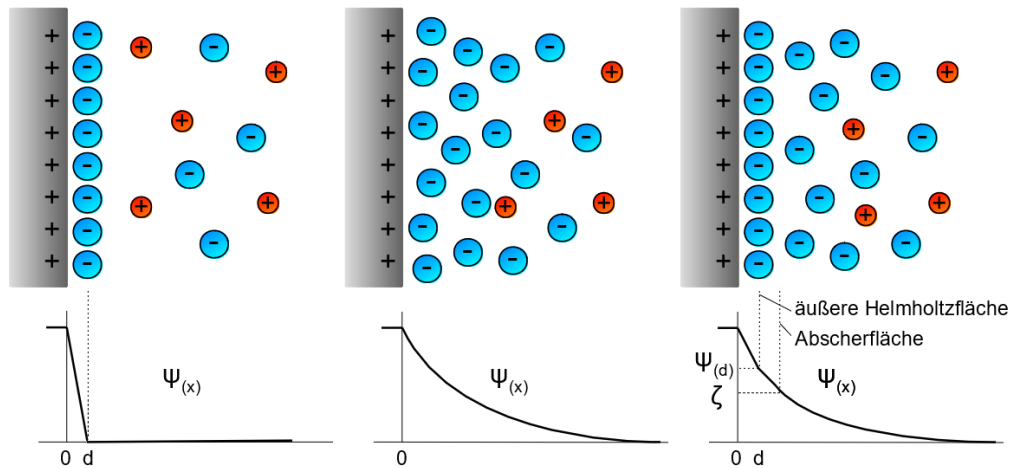


Abbildung 2.1.: Zusammenfassung der unterschiedlichen Modelle der elektrischen Doppelschicht; v.l.: Helmholtz-, Gouy-Chapman- und Stern-Modell.

sind, befindet sich die Stern-Fläche (äußere Helmholtz-Fläche). Sie liegt in der Ebene, in der sich die Mittelpunkte dieser Gegenionen befinden. Zwischen ihr und der Partikeloberfläche fällt das Potential näherungsweise linear. Für den Bereich der weiter entfernten Ionen gelten die Beziehungen, die für das Gouy-Chapman-Modell hergeleitet wurden. In Abbildung 2.1 sind die verschiedenen Schichtmodelle schematisch dargestellt.

2.1.1.3. DLVO-Theorie

Derjargin, Landau, Verwey und Overbeek entwickelten die nach ihnen benannte DLVO-Theorie. Diese Theorie beschreibt die potentielle Energie zwischen zwei kugelförmigen Kolloidteilchen als Funktion des Abstands der Partikeloberflächen.

Die Gesamtenergie (vgl. Gleichung (2.14)) V_T („total“) setzt sich aus der Summe der in den vorherigen Kapitel beschriebenen van-der-Waals-Anziehung V_A („attractive“) und der elektrostatischen Abstoßung V_R („repulsive“) zusammen.

men.

$$V_T(r) = V_A(r) + V_R(r) \quad (2.14)$$

Bei geringen Konzentrationen an Elektrolyten und somit einer stark ausgebildeten elektrischen Doppelschicht liegt ein Maximum der potentiellen Energie vor, welches das Kolloid stabilisiert, da zur Koagulation eine große Aktivierungsenergie notwendig ist.

Steigt die Elektrolytkonzentration, nimmt die elektrische Doppelschicht ab und das Maximum sinkt. Das Kolloid ist nicht mehr ausreichend stabilisiert und die Kolloidteilchen koagulieren.

Gleichung (2.14) muss noch um die repulsive Bornabstoßung V_B erweitert werden, welche bei sehr kleinen Abständen ($< 0,1 \text{ nm}$) stärker als die van-der-Waals-Anziehungskraft wirkt (Gleichung (2.15)). Sie führt dazu, dass V_T für $r \rightarrow 0$ nicht gegen $-\infty$ strebt sondern, nach einem Minimum bei einem geringen Abstand r , gegen $+\infty$. Dieses „primäre Minimum“ entspricht den koagulierten Kolloidteilchen. Es ist dann überwindbar, wenn der Abstand r drastisch erhöht wird, was nur durch eine mechanische Kraft umzusetzen ist. Bei größeren Abständen r kann unter Umständen ein weiteres „sekundäres Minimum“ beobachtet werden, welches flacher und wesentlich schwächer ausgeprägt als das primäre Minimum ist. Dieses Minimum entspricht den reversibel agglomerierten Kolloidteilchen.^{[47], [48]}

$$V_T(r) = V_A(r) + V_R(r) + V_B(r) \quad (2.15)$$

Die schematische Darstellung der Van-der-Waals-Anziehung V_A , der elektrostatischen Abstoßung V_R , der Bornabstoßung V_B und der resultierende Gesamtwechselwirkung V_T sind in Abbildung 2.2 auf Seite 15 gezeigt.

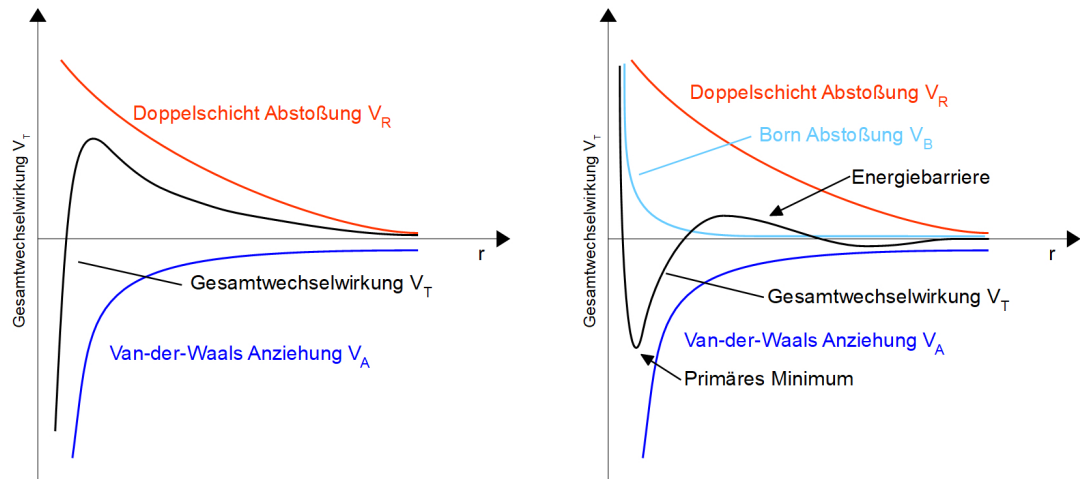


Abbildung 2.2.: Darstellung der einzelnen Wechselwirkungen V_A , V_R und der resultierenden Gesamtwechselwirkung V_T ohne (links) und mit (rechts) Bornabstoßung V_B .

2.1.1.4. Sterische Stabilisierung

Nanopartikel können durch an ihre Oberfläche gebundene Polymermoleküle in einem für das Polymer guten Lösungsmittel stabilisiert werden. Hierbei spricht man von sterischer Stabilisierung.

Befinden sich zwei Nanopartikelteilchen mit an ihnen gebundenen Polymeren in einem Abstand H zueinander, so können drei Fälle unterschieden werden:

1. : Der Abstand H ist groß, so dass keine Wechselwirkung der Hüllen miteinander auftritt.
2. : Bei geringerem Abstand dringen die Polymerschichten ineinander ein.
3. : Bei noch geringerem Abstand dringen die Polymerschichten ineinander ein und werden komprimiert.

Die Mischungskomponente wird durch die Entmischung der Polymere und des Lösungsmittels bestimmt. In einem schlechten Lösungsmittel ist die Entmi-

schung thermodynamisch begünstigt, während sie in einem guten Lösungsmittel ungünstig ist. Das Vorzeichen der Mischungskomponente hängt also von dem Lösungsmittel ab.

Werden die Polymere, wie in Fall 3., komprimiert, so leistet ebenfalls die elastische Komponente einen Beitrag. Es wird ein Maximum an Freiheitsgraden angestrebt (Entropie). Durch die Komprimierung wird die Bewegungs- bzw. Konformationsfreiheit der Polymerketten eingeschränkt. Die elastische Komponente entspricht der Gegenkraft. Ihr Beitrag zur Gesamtenthalpie ist immer positiv.

In Gleichung (2.16) ist die Gesamtenthalpie ΔG dieses Systems dargestellt. Sie setzt sich zusammen aus der Mischungskomponente ΔG_{mix} und der elastischen Komponente ΔG_{el} . ^{[39],[49],[50],[51]}

$$\Delta G = \Delta G_{mix} + \Delta G_{el} \quad (2.16)$$

2.2. Synthesemethoden von (Silica-) Nanopartikeln

Die Herstellung von Nanopartikeln lässt sich in zwei grundlegende Methodenwege unterteilen:

1. Die „top-down-Methode“: Bei dieser meist großtechnisch angewendeten Methode werden die Ausgangsmaterialien physikalisch, beispielsweise durch den Einsatz von Kugelmøhlen, so lange zerkleinert, bis Partikel im nanoskaligen Bereich entstanden sind. Auch Laserablation ist ein „top-down“-Verfahren. Man arbeitet also von „oben“ (den Materialien größerer Dimension) nach „unten“ (zu den Materialien im Nanobereich).
2. Die „bottom-up-Methode“: Diese Methode ist ein chemischer Prozess, bei welchem auf unterschiedliche Weise (je nach den Eigenschaften der (Ausgangs-)Moleküle) die gewünschten Partikel von „unten“ aus Monomeren nach „oben“ bis zur gewünschten Partikelgröße aufgebaut werden.

Großtechnische Methoden zur Herstellung von Silicananopartikeln sind:^{[39][52]}

- Flammenhydrolyse, welche zu sogenanntem pyrogenen Silica führt. Hierbei wird in einer Knallgasflamme Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) oder ein Silan durch den entstehenden Wasserdampf zu Siliciumdioxid zersetzt.
- ein hydrolytisches Verfahren, bei dem Wasserglas (Natriummetasilikat) Protonen – meist über Ionentauscher – zugeführt werden.
- die Zugabe von Wasserglaslösung in verdünnte Salzsäure, wobei kolloidale SiO_2 -Dispersionen entstehen, die durch Alkalisieren elektrostatisch stabilisiert werden.

- das kontinuierliche Zusammenführen von Wasserglaslösung und Schwefelsäure, was zu makroskopisch gelierten Kieselgelen führt.

Fällungsreaktionen sind die am weitesten verbreiteten Methoden zur Synthese von Nanopartikeln. Allgemein werden hierbei gelöste Moleküle (Präkursor) durch Fällungsreagenzien ausgefällt. Die Reaktionskinetik ist der Hauptfaktor, der die Größe und Morphologie der Partikel bestimmt. Sie kann durch die Wahl des Lösungsmittels, den pH-Wert, die Temperatur und beispielsweise auch durch die Reihenfolge der Zugabe der Reaktanden beeinflusst werden. [53],[54],[55]

2.2.1. LaMer-Modell

Das LaMer-Modell erklärt das Partikelwachstum unter Betrachtung eines kinetischen Ansatzes. Es wurde 1950 von LaMer und Dinegar veröffentlicht.^[56] In Abbildung 2.3 auf Seite 19 ist der kinetische Verlauf des Partikelwachstums ausgehend von Monomeren gezeigt. Er wird in unterschiedliche Phasen unterteilt.

Zuerst werden in einem endothermen Prozess aus den Präkursoren durch Bindungsspaltung die eigentlichen Monomere gebildet wobei die Bindungsenergie und die Solvatationsenergie überwunden werden müssen. Die Konzentration an Monomeren steigt so mit zunehmender Dauer an bis die kritische Übersättigung c_0 der Lösung erreicht ist. Ab diesem Punkt setzt die Keimbildung und das Wachstum der Primärpartikel ein. Durch das Wachstum und die andauernde Keimbildung sinkt die Konzentration an freien Monomeren in der Lösung. Fällt die Monomerkonzentration unter c_0 , findet keine weitere Keimbildung statt sondern nur noch das Wachstum der bis dahin gebildeten Partikel.

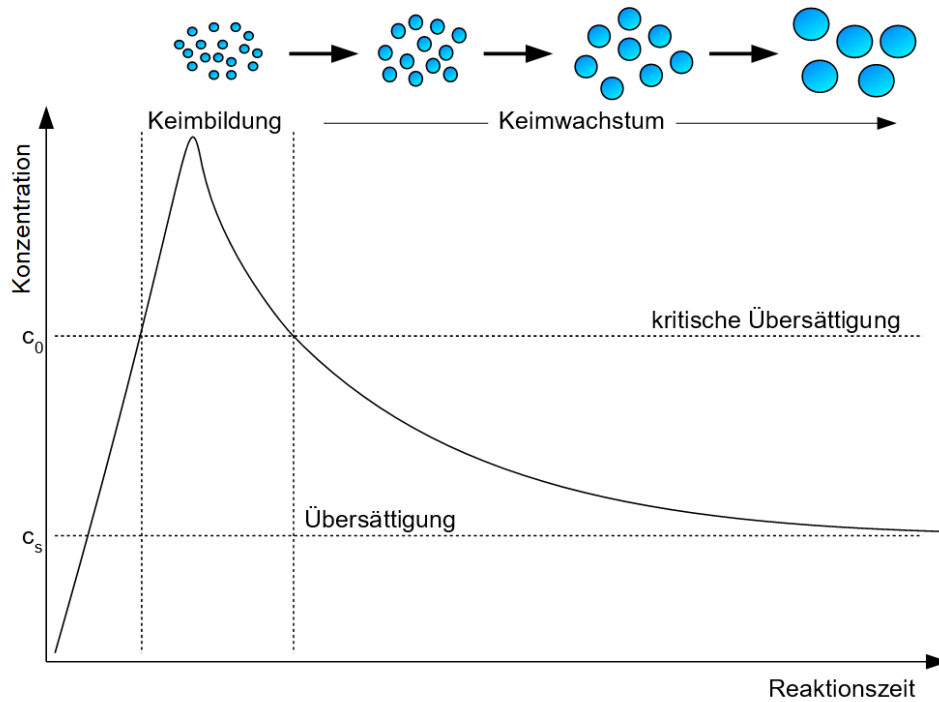


Abbildung 2.3.: Kinetischer Verlauf des Nanopartikelwachstums nach LaMer und Dinegar.^[56]

Um möglichst viele Partikel gleicher Größe zu erhalten, sollte also die Keimbildung zeitlich vom Wachstum getrennt sein. Die Phase der Keimbildung muss daher möglichst schnell ablaufen, um zu verhindern, dass das Wachstum der zuerst gebildeten Keime nicht bereits einsetzt während weiterhin neue Keime entstehen.^[9]

2.2.2. Der Sol-Gel-Prozess

Der Sol-Gel-Prozess gehört zu den Fällungsreaktionen (vgl. Abschnitt 2.2 auf Seite 17).

Der Sol-Gel-Prozess wird für die Synthese von Silicananopartikeln aus Lösungen von Alkoholaten wie z.B. Tetramethylorthosilikat (TMOS) und Tetraethylorthosilikat (TEOS) verwendet.^[57]

Im ersten Schritt wird die Alkoxyverbindung hydrolysiert und kondensiert anschließend im zweiten Schritt unter Bildung eines Sols.^[58] Das Sol (kolloidale Dispersion) des gelösten Präkursors (Alkoholat) wird durch Verdampfen des Lösungsmittels geliert. Bei der Gelierung wird ein komplettes Netzwerk zwischen den Partikeln und somit ein Gelgerüst ausgebildet.

Um Nanopartikel zu erhalten, die nicht in einem Netzwerk miteinander verbunden sind, sondern als einzelne Partikel vorliegen, muss der Prozess ohne Gelierung ablaufen. Anstatt der Ausbildung des Netzwerks, findet so ein Wachstum der einzelnen Solpartikel in Lösung statt, welches Partikel in Größenordnungen von einigen Nanometern bis zu hunderten Nanometern liefern kann.

Zuerst wurde der Sol-Gel-Prozess zur Synthese von Silicananopartikeln aus Tetraethylorthosilicat (TEOS) von Stöber 1968 veröffentlicht (siehe Abschnitt 2.2.2.1).^[27]

2.2.2.1. Der Stöber-Prozess

Beim Stöber-Prozess wird TEOS im ersten Schritt hydrolysiert. Es bildet sich ein Sol und wird, anstatt geliert zu werden, zu Silicananopartikeln kondensiert. In Abbildung 2.4 auf Seite 21 ist gezeigt wie sich die nach der Hydrolyse entstehenden Primärpartikel je nach Prozess verhalten können:

1. Gelierung zu einem ausgebildeten Netzwerk und Entstehen eines Gels.
2. Kondensation zu einzeln vorliegenden Partikeln mit variablen Größen.

Beim Stöber-Prozess wird, wie bereits erwähnt, im ersten Schritt das TEOS-Molekül ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) hydrolysiert (siehe Gleichung (2.17)). Dies ist eine vereinfachte Darstellung. Es handelt sich um eine miteinander Verknüpfte Kinetik. Die Kinetik der Hydrolyse hängt vom Teilschritt ab, je nach gewähltem

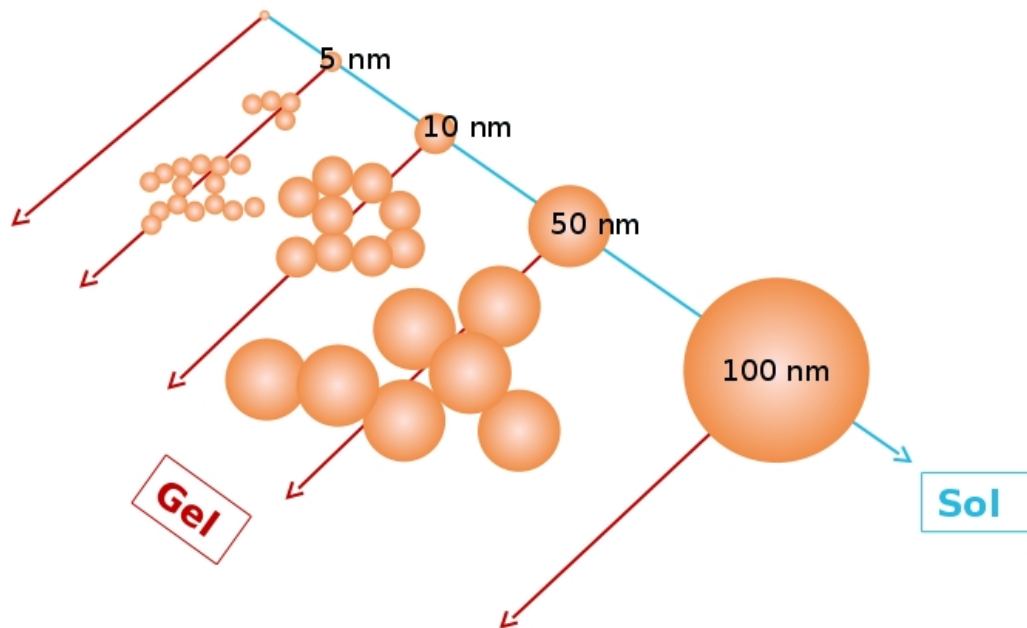


Abbildung 2.4.: Sol-Gel-Prozess im Vergleich zum Stöber-Prozess; rot: klassischer Sol-Gel-Prozess mit Gelierung; blau: Stöber-Prozess mit Kondensation der Primärpartikel zu Nanopartikeln.^[59]

pH-Bereich.

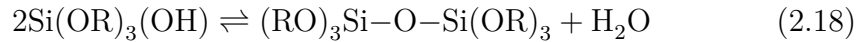


Erfolgt die Hydrolyse im basischen pH-Bereich, wird einem S_N2 -Mechanismus folgend, am Siliziumatom eine Alkoxygruppe durch eine Hydroxygruppe ausgetauscht. Bei dieser Variante ist der erste Hydrolyseschritt der langsamste und somit geschwindigkeitsbestimmend.

Im sauren pH-Bereich entspricht die Hydrolyse einer elektrophilen Substitution am Sauerstoff der Alkoxyverbindung durch den Austausch des Siliziums durch ein Proton. An das entstehende Siliziumkation lagert sich im Anschluss ein Wassermolekül an.^[60] Im Gegensatz zur basischen Variante ist im Sauren

der letzte Hydrolyseschritt der geschwindigkeitsbestimmende.

Anschließend kondensieren diese Monomere zu Dimeren:



Der Kondensationsmechanismus verläuft bei basischen sowie sauren pH-Werten nach einem S_N2 -Mechanismus am Siliziumatom.

Durch weitere Hydrolyse der Alkoxygruppen mit anschließender Kondensation wachsen die Dimere über Trimere usw. zu anorganischen Polymerpartikel heran. Auch die Kondensationsschritte unterliegen einer miteinander verknüpften Kinetik.

Auf Grund sterischer Effekte ist die Kondensationsreaktion von zwei Monomeren schneller als die Kondensation von größeren Oligomeren. ^[61]

Der Stöber-Prozess, kann also auf zwei Arten katalysiert werden:

1. Saure Katalyse: Bei der sauren Katalyse greifen die Protonen vorzugsweise an den endständigen Ethanolatgruppen an. Dies führt zur Bildung von eher kettenartigen Polymeren, die sich zu einem Netzwerk weiter entwickeln. Bei dieser Art der Katalyse ist die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.
2. Basische Katalyse: Bei der basischen Katalyse ist hingegen der Kondensationsschritt geschwindigkeitsbestimmend. Die Hydroxidionen greifen genau wie die $(\text{RO})_3\text{SiO}^-$ -Ionen eher an den mittelständigen Siliziumatomen an, was zu kompakteren Polymeren und Partikeln mit sphärischer Form führt.

Neben der Temperatur spielt daher auch der pH-Wert eine wichtige Rolle welche Art von Polymer/Partikel (Kettennetzwerk oder kompaktere spärliche

Form) man erhält. Am Ende des Wachstums erhält man Partikel an deren Oberfläche sich SiO^- - oder OH-Gruppen befinden, an denen keine weitere Kondensation stattfindet. ^{[27],[59]}

Die negative Oberflächenladung der hauptsächlich deprotonierten Hydroxylgruppen stabilisiert die entstandenen Partikel gegen Agglomeration (vgl. Abschnitt 2.1.1.2 auf Seite 10). Um die Stabilität der Partikel zu erhöhen, können zusätzlich stabilisierende Liganden auf die Oberfläche gebracht werden (vgl. Abschnitt 2.1.1.4 auf Seite 15), wie z.B. PEG-Liganden (PEG = Polyethylenglykol), die über eine endständige Organosilangruppe direkt auf die Oberfläche der Partikel kondensiert werden können.

2.2.3. Kontinuierliche Mikromischer-Synthese

Bei der kontinuierlichen Synthese von Silicananopartikeln wurde immer wieder auf die Verwendung von mikrofluidischen Systemen zurückgegriffen. Kleine Strukturen im Submillimeter-Bereich begünstigen Reaktionen im Vergleich zu konventionellen Reaktoren durch große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnissen und durch einen schnelleren Wärme- und Massetransport.

Einfache mikrofluidische Systeme wurden beispielsweise von Khan et al. verwendet. ^[62]

Über T-Kreuzungen in einem Fluidikchip werden zwei oder mehrere Lösungen in einen Kanal zusammengeführt (siehe Abbildung 2.5 auf Seite 24 (a)). In diesem Kanal wird unterschieden zwischen der führenden Mischstrecke, wo die Lösungen über Umwälzung der Fluidströme und durch Diffusion vermischt werden, und einer nachfolgenden Verweilstrecke, in der das Wachstum der Silicapartikel stattfindet.

Ein ähnlicher Fluidikchip wurde von Chung et al. verwendet. ^[63] Hier wurden die im geraden Kanal vergleichsweise ineffiziente Vermischung durch den

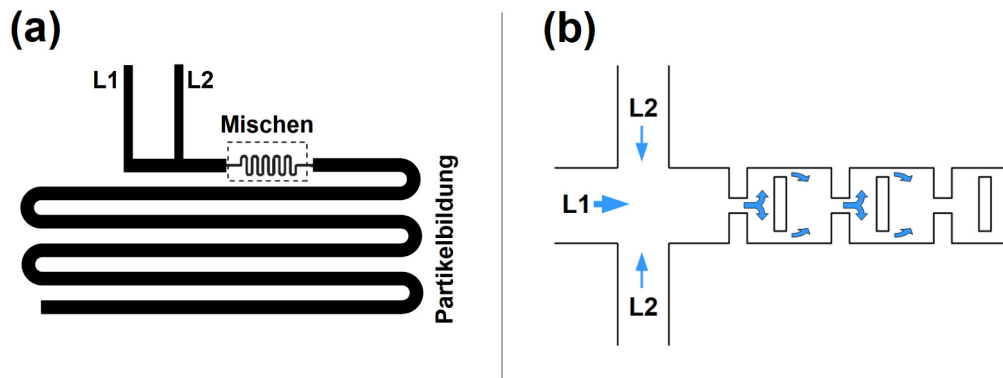


Abbildung 2.5.: Beispiel des Aufbaus der Fluidikchips zur Verwendung in der kontinuierlichen Nanopartikelsynthese; (a): Variante verwendet von Khan et al. 2004 und (b): Variante nach Chung et al. 2011.^{[62],[63]}

Einsatz von düsenartigen Engstellen in Kombination mit Strombrechern beschleunigt (siehe Abbildung 2.5 (b)).

In beiden Systemen wurde zur Charakterisierung die Synthese von Silicananopartikeln über die Stöber Methode verwendet. Es konnten jeweils erfolgreich Silicananopartikel synthetisiert werden und dabei Partikelgröße und Größenverteilung gezielt beeinflusst werden.

Ein abgewandelter Ansatz zur Partikelsynthese in kontinuierlichen mikrofluidischen Systemen ist die Verwendung von Flüssigkeitstropfen. Hierzu wird durch einen zusätzlichen Einlass die kombinierte Lösung der Reaktanden in einzelne Tropfen segmentiert. Zur Trennung können Gasblasen oder auch Flüssigkeiten - in der Regel Öle - verwendet werden.^{[62],[64],[65]} In den kleinen Tropfen wird durch die Umwälzung der Flüssigkeit am vorderen und hinteren Ende des sich bewegenden Fluids die Durchmischung verbessert.

All diese auf mikrofluidischen Chips basierenden Systeme haben allerdings auch Nachteile, weil beispielsweise die Mischzeiten relativ langsam sind und die Verweilzeit für die Synthese durch die Kanallängen fest vorgegeben ist.

Bei der Verwendung von durch Öl getrennten Tropfen ist zudem am Ende ein meist aufwendiger Aufreinigungsprozess nötig. Dagegen kommt es bei einer Trennung durch Gasblasen zur Kontamination zwischen den Tropfen über Schmierer an den Kanalwänden.

Eine Alternative zum fluidischen Chip ist die kontinuierliche Synthese in mikrofluidischen Mischern. So wurde beispielsweise ein Interdigital-Schlitz-Mischer des IMM (vergleiche Abschnitt 2.5.3 auf Seite 44) von Gutierrez et al. und Gomez et al. zur kontinuierlichen Synthese von Silicapartikeln verwendet.^{[28],[66]} Die Lösungen werden im Mischer sehr schnell vermischt, das Wachstum der Partikel erfolgt in einer nachfolgenden Strecke in einem Schlauch.

Im ersten Fall wurden erfolgreich Silicapartikel über den Stöber Prozess hergestellt. Gomez et al. konnten die Synthese von goldbeschichteten Silicapartikeln zeigen, wobei die drei aufeinander folgenden Syntheseschritte alle über diesen Mischer realisiert werden konnten. In beiden Veröffentlichungen wurde das Ergebnis mit dem klassischen Ansatz im Batch verglichen. Im Ergebnis zeigen sich die Vorteile der kontinuierlichen mikrofluidischen Synthese durch eine geringere Polydispersität der Partikel, größere Reproduzierbarkeit und kürzere Synthesezeiten. Zudem ist der Kosteneinsatz geringer und kontinuierliche Systeme lassen sich generell einfacher automatisieren und parallelisieren.

2.3. Strömungen

Die Geschwindigkeit von Fluiden in Rohren variiert über die betrachtete Position im Querschnitt und ist von der Geometrie des Rohres abhängig. Unmittelbar am Kontakt zur Rohrwand ist die Geschwindigkeit Null und erreicht ihr Maximum bei laminaren Strömungen in der Mitte des Rohres.

Die mittlere Geschwindigkeit kann, wie in Gleichung (2.19) gezeigt, über die Masseerhaltung berechnet werden:

$$\dot{m} = \rho v_{avg} A_c = \int_{A_c} \rho c(r) dA_c \quad (2.19)$$

mit:

\dot{m} : Massendurchsatz

ρ : Dichte

v_{avg} : mittlere Geschwindigkeit

A_c : Querschnitt

$c(r)$: Geschwindigkeitsprofil

Damit kann die mittlere Geschwindigkeit für beispielsweise einen kreisförmigen Querschnitt angegeben werden (siehe Gleichung (2.20)): ^[67]

$$v_{avg} = \frac{\int_{A_c} \rho c(r) dA_c}{\rho A_c} = \frac{\int_0^R \rho c(r) 2\pi r dr}{\rho \pi R^2} = \frac{2}{R^2} \int_0^R c(r) r dr \quad (2.20)$$

mit R : Radius

2.3.1. Reynoldszahl

Die Art einer Strömung kann über die Zeit gleichmäßig und gerichtet erfolgen, aber auch unruhig, variierend bis hin zu gänzlich chaotischen Strömungen. Der

Typ einer Strömung lässt sich durch drei Größen beschreiben:^[68]

1. v : Geschwindigkeit des Fluids in $\frac{m}{s}$
2. ν : kinetische Viskosität als Maß für die innere Reibung des Fluids in $\frac{m^2}{s}$
3. D : lineare Abmessung des um- oder durchströmten Körpers in m

Aus diesen drei Größen lässt sich eine dimensionslose Kombination erstellen, die Reynoldszahl **Re**. Diese beschreibt das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften. ^{[67], [69]}

$$Re = \frac{v_{avg}D}{\nu} = \frac{\rho v_{avg}D}{\eta} \quad (2.21)$$

mit: $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ und η : dynamische Viskosität

Die lineare Abmessung D ist abhängig von der jeweiligen Problemstellung. Im Fall von Rohrströmungen spricht man von dem hydraulischen Durchmesser D_h . Die Definition für den hydraulischen Durchmesser allgemein ist in Gleichung (2.22) angegeben.

$$D_h = \frac{4A_c}{U} \quad (2.22)$$

mit U : (benetzter) Umfang

Dieser ist von der Querschnittsfläche und dem Umfang des durchströmten Körpers abhängig und für verschiedene Geometrien definiert. In Abbildung 2.6 auf Seite 28 ist der hydraulische Durchmesser für Rohrquerschnitte verschiedener Geometrien gezeigt.

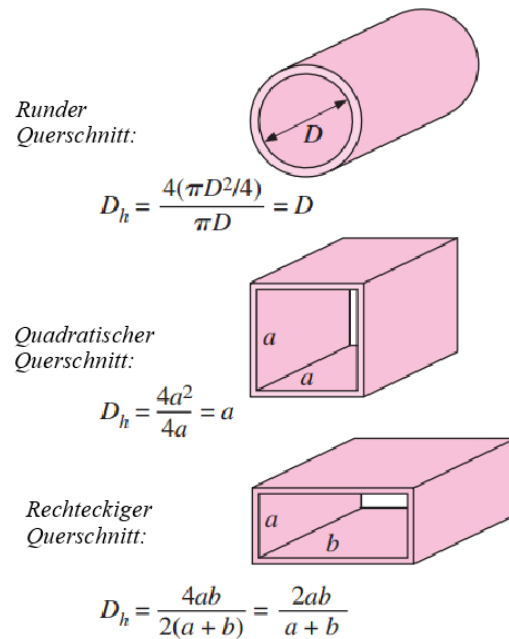


Abbildung 2.6.: Der hydraulische Durchmesser D_h für verschiedene Geometrien des Rohrquerschnitts.^[67]

Bei einem runden Querschnitt entspricht der hydraulische Durchmesser, wie in Gleichung (2.23) gezeigt, dem Rohrdurchmesser.

$$D_h = \frac{4A_c}{U} = \frac{4(\pi \frac{D^2}{4})}{\pi D} = D \quad (2.23)$$

Für quadratische Querschnitte wird der hydraulische Durchmesser, wie in Gleichung (2.24) gezeigt, angegeben.

$$D_h = \frac{4a^2}{4a} = a \quad (2.24)$$

Für Rechteckige Querschnitte zeigt Gleichung (2.25) die Formel für den hydraulischen Durchmesser.

$$D_h = \frac{4ab}{2(a+b)} = \frac{2ab}{a+b} \quad (2.25)$$

Tabelle 2.1.: Strömungsverhalten in Abhängigkeit der Reynoldszahl bei kreisförmigen Rohrleitungen.

Re	Art der Strömung
< 2300	laminar
$2300 < Re < 4000$	Übergangsbereich
> 4000	turbulent

Für einen niedrigen breiten Spalt ($b \gg a$) ergibt sich ein hydraulischer Durchmesser von (siehe Gleichung (2.26)):

$$D_h = \frac{4ab}{2(a+b)} = 2a \quad (2.26)$$

Die Reynoldszahl wird zur Abschätzung des Turbulenzverhaltens von Strömungen herangezogen. Sie ist eine wichtige Kennzahl der Ähnlichkeitsmechanik. Dabei zeigt sich ein identisches Strömungsverhalten an Körpern mit identischer Reynoldszahl.^[70]

Für Strömungen in kreisförmigen Rohren ist das Turbulenzverhalten in Abhängigkeit der Reynoldszahl in Tabelle 2.1 angegeben.

Der Übergang zwischen laminarer und turbulenter Strömung ist aber auch von weiteren Faktoren wie beispielsweise der Oberflächenrauheit abhängig, so dass die angegebenen Werte nicht als absolutes Maß für die Beurteilung des Strömungsverhaltens herangezogen werden dürfen, sondern lediglich als Orientierung dienen.

2.3.2. Laminare Strömungen

Bei niedrigen Flussraten bzw. einer niedrigen Reynoldszahl liegt eine laminare Strömung vor. Die Bewegung der Teilchen ist gleichmäßig, gerichtet und erfolgt in parallelen Flüssigkeitsschichten, die sich nicht vermischen. Eine laminare Strömung kann in der Regel analytisch gut beschrieben werden.^[69]

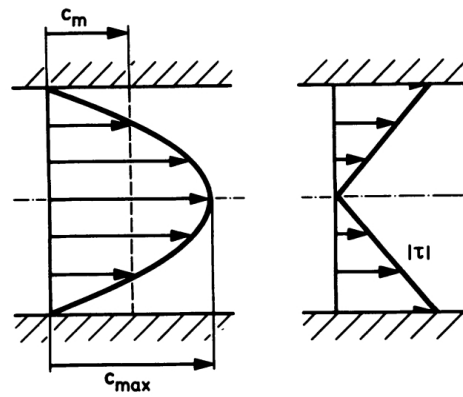


Abbildung 2.7.: Geschwindigkeit und Schubspannung im Kreisrohr bei laminarer Strömung; mittlere Geschwindigkeit c_m , maximale Geschwindigkeit c_{max} , Schubspannung τ .^[71]

Im Fall der Rohrströmung bildet sich ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil. Dabei ist der Verlauf der Schubspannungen linear. Voraussetzung ist eine ausgebildete Strömung, d.h. der betrachtete Ort befindet sich in ausreichender Entfernung vom Einlauf. ^[71]

Dieses Strömungsprofil ist als Hagen-Poiseuille-Strömung bekannt. Das Hagen-Poiseuillsche Gesetz beschreibt dabei den Volumenstrom \dot{V} (siehe Gleichung (2.27)).

$$\dot{V} = \frac{4\pi R^4 \Delta p}{8\eta l} \quad (2.27)$$

mit:

\dot{V} : Volumenstrom

l : Abstand zweier Punkte im Strom, über denen der Druckabfall Δp auftritt

Δp : Druckabfall über l

η : dynamische Viskosität

$$c_m = \frac{\dot{V}}{\pi R^2} = \frac{R^2 \Delta p}{8\eta l} = \frac{1}{2} c_{max} \quad (2.28)$$

Zusammen mit der mittleren Geschwindigkeit c_m aus Gleichung (2.28) ergeben sich folgende Aussagen für laminare Rohrströmungen:

- $\Delta p \propto c_m$: der Druckabfall ist proportional zur mittleren Strömungsgeschwindigkeit.
- $\dot{V} \propto R^4$: der Volumenstrom ist proportional zur vierten Potenz des Rohrradius.

In der Praxis hat sich zur Berechnung des Druckverlustes die Berechnung über den Druckverlustkoeffizienten ξ etabliert (vgl. Gleichung (2.29)):^{[70], [67]}

$$\Delta p = \xi \frac{\rho c_m^2}{2} \quad (2.29)$$

Für kreisförmige Rohre gilt Gleichung (2.30).

$$\xi = \lambda \frac{l}{d} \quad (2.30)$$

mit:

λ : Rohrreibungszahl (siehe Gleichung (2.31))

$$\lambda = \frac{64}{Re} \quad (2.31)$$

2.3.3. Turbulente Strömungen

Bei größeren Reynoldszahlen geht eine Strömung in den turbulenten Bereich über. Turbulente Strömungen sind durch chaotische und zufällige Bewegungen gekennzeichnet, in denen Geschwindigkeit- und Druckveränderungen fortwährend über die Zeit und über den Ort auftreten.^[69]

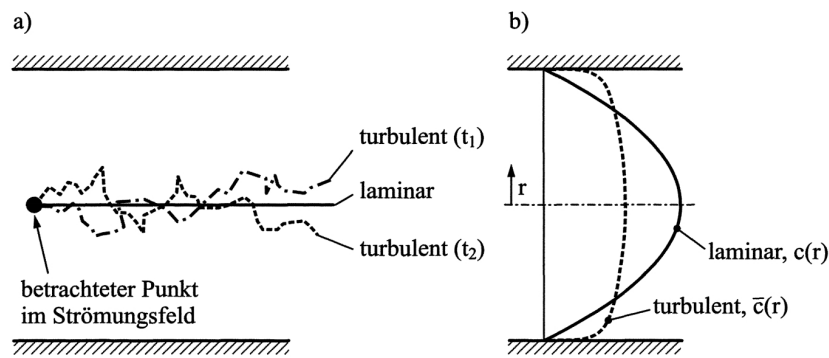


Abbildung 2.8.: Unterschied laminarer und turbulenter Rohrströmung a) Bewegung einzelner Partikel; b) Geschwindigkeitsprofile (\bar{c} : zeitlich gemittelt).^[70]

Die turbulente Strömung ist ungleich schwieriger als die laminare Strömung zu behandeln. Während die laminare Strömung ein gleichmäßiges, parallel gerichtetes Strömungsprofil aufweist, treten bei turbulenter Strömung unregelmäßige und zeitabhängige Bewegungen parallel zur Hauptstromrichtung auf. Durch zeitliche Mittelung können die Schwankungen im turbulenten Fluss eliminiert werden und es ergibt sich das in Abbildung 2.8 gezeigte Strömungsprofil.

Durch die Querbewegungen findet ein Energieaustausch zwischen den langsameren Teilchen am Rand und den schnelleren Teilchen im Inneren statt, der zu einem im Vergleich abgeflachten Strömungsprofil führt.

Der Rohrreibungskoeffizient λ ist bei turbulenter Strömung von der Reynoldszahl abhängig sowie dem Verhältnis der mittleren Rauheitshöhe der Rohrwand zum Rohrdurchmesser. Da dieser Zusammenhang analytisch nicht oder nur sehr schwer beschrieben werden kann, wird in der Praxis häufig das Moody-Diagramm verwendet, in dem alle Werte durch Versuche gewonnen wurden.^{[70], [67]}

Im Moody Diagramm (siehe Abbildung 2.9 auf Seite 33) ist der Bereich der laminaren Strömungen zu erkennen, in dem das Verhältnis von Reibung und

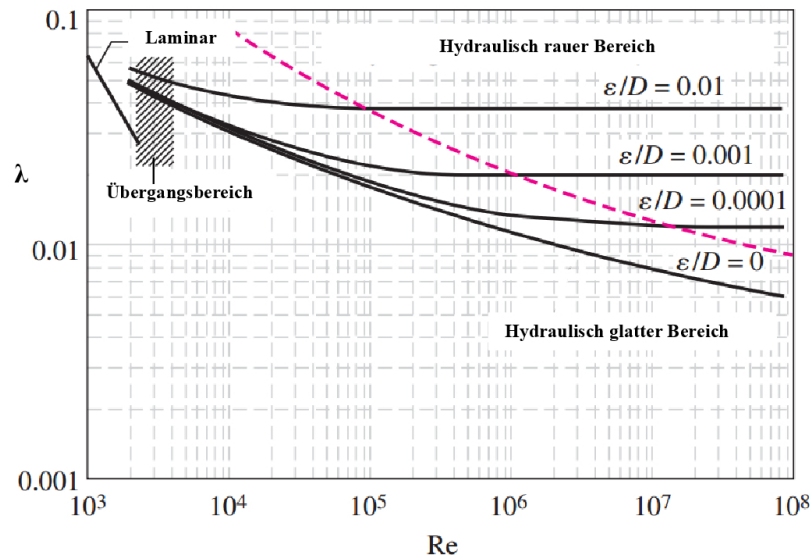


Abbildung 2.9.: Moody Diagramm: Zusammenhang des Reibungskoeffizienten λ , der Reynoldszahl Re und der relativen Rauheit ε/D . [67]

Reynoldszahl unabhängig von der Wandrauheit ist. Der Rohrreibungskoeffizient ist minimal bei hydraulisch glatten Rohren (ε/D klein, aber nicht null) und steigt mit der Rauheit an. Der Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung ist im Diagramm schraffiert gekennzeichnet. Im Bereich rechts der gestrichelten roten Linie wird von voll ausgeprägter turbulenter Strömung gesprochen. In diesem Bereich ist die Rohrreibung auch praktisch unabhängig von der Reynoldszahl. [70], [67]

2.4. Konvektion und Diffusion

Die Veränderung der Verteilung von Partikeln in einer laminaren Strömung hängt zusätzlich insbesondere von den beiden Transportphänomenen Konvektion und Diffusion ab.

Konvektion:

Die Konvektion beschreibt den Transport von Teilchen durch eine Strömung.

Grundsätzlich unterscheidet man zwei Typen: Die freie bzw. natürliche Konvektion entsteht insbesondere durch Dichteunterschiede im Medium. Durch unterschiedliche Stoffdichten oder durch Bereiche mit unterschiedlichen Temperaturen entstehen unter Gravitation Auftrieb und damit Konvektion. Auf der anderen Seite steht die erzwungene Konvektion durch mechanische Einwirkung, wie beispielsweise durch Pumpen.

Diffusion:

Teilchen in einem Fluid bewegen sich aufgrund ihrer thermischen Energie. Durch Kollision der Teilchen untereinander kommt es zu Richtungsänderungen. Diese zufälligen Bewegungen sorgen allerdings noch nicht für einen Stofftransport. Erst wenn ein Konzentrationsgradient vorliegt, kann beobachtet werden, dass im Mittel eine Bewegung der Teilchen in Richtung der niedrigeren Konzentration stattfindet. Die Zusammensetzung ändert sich durch molekularen Massentransport aus einem Teilvolumen in ein anderes. Der Konzentrationsausgleich geschieht durch Diffusion und ist zeitlich irreversibel.^[72]

Den proportionalen Zusammenhang zwischen dem Fluss F der Teilchen und dem Konzentrationsgefälle C ist in dem ersten Fick'schen Diffusionsgesetz formuliert, welches in Gleichung (2.32) gezeigt ist:

$$J = -D \frac{\delta C}{\delta x} \quad (2.32)$$

mit:

D : Diffusionskoeffizient

x : Distanz

Die zeitliche Änderung der Konzentration betrachtet das in Gleichung (2.33)

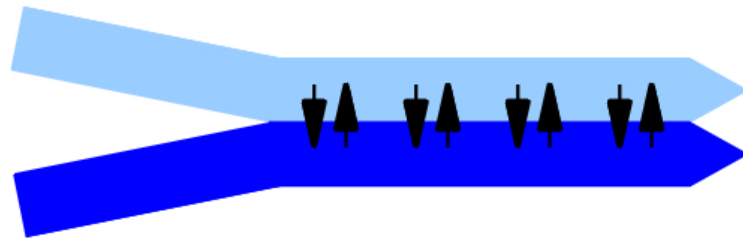


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung der Durchmischung per Diffusion zwischen laminaren Flüssigkeitsschichten.

gezeigte zweite Fick'sche Gesetz:^[73]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2.33)$$

Gleichung (2.34) zeigt die Vereinfachung auf eine Dimension:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.34)$$

Diffusion bewirkt in einem abgeschlossenen System den Ausgleich der Konzentrationsunterschiede bis hin zur vollständigen Durchmischung. Da die für die Diffusion benötigte Zeit exponentiell von der Strecke und der Anzahl der Dimensionen abhängt, ist Diffusion nur in sehr kleinen Größenordnungen im Nano- bis Millimeterbereich dominant. Bei größeren Dimensionen ist zunehmend der Stofftransport durch Konvektion relevant.

Bezogen auf Mikromischer ist die Durchmischung per Diffusion das bestimmende Phänomen an Grenzschichten zweier verschiedener Flüssigkeitsschichten (vgl. Abbildung 2.10). Damit ist die Diffusion vor allem bei Mischern von Belang, die auf laminaren Strömungen und großen bzw. zahlreichen Grenzflächen zwischen den Reaktanden basieren, wie beispielsweise die meisten Interdigitalmischer.

2.5. Statische Mikromischer-Prinzipien

Die Güte einer Vermischung (also das Erreichen einer geforderten Homogenität) hängt in großem Maße ab vom Verhältnis der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit zur Mischgeschwindigkeit: Bei langsamen chemischen Reaktionen, das heißt die Reaktionskinetik ist wesentlich langsamer als die Vermischung, hängt die Ausbeute an Produkt von der Reaktion als dem langsameren Schritt ab. Ist die chemische Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich schneller als die Mischgeschwindigkeit, so werden Bruttoreaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute hauptsächlich durch den Mischprozess bestimmt. Liegen die Geschwindigkeiten der chemischen Reaktion und des Mixers in der gleichen Größenordnung, kommt es zu komplexen Wechselwirkungen zwischen den Kinetiken, der Reaktion und dem lokalen durch Strömung bestimmten Mischungsverhalten im verwendeten Reaktor.

Mikromischer erlauben aufgrund der Regelmäßigkeit, Schnelligkeit und Vorhersagbarkeit ihrer Mischung die Reaktionen für alle der drei genannten Fälle positiv zu beeinflussen.^[74]

Mikrostrukturierte Mischer und Reaktoren werden von Jähnisch, Hessel et al. als dreidimensionale Strukturen mit in der Regel inneren Dimensionen zwischen $10\ \mu\text{m}$ und $1\ \text{mm}$ beschrieben. Die Haupteigenschaft dieser Reaktoren und Mischer ist im Vergleich zu konventionellen Systemen das hohe Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis.

Die Bewegungen der Stoffe in den mikrostrukturierten Reaktoren sind typischerweise laminare Strömungen. Mischvorgänge sind daher begrenzt auf Diffusion und Sekundärströmungen. Durch Turbulenz aktiv induzierte Mischvorgänge, wie beispielsweise durch Rührbewegungen, sind nicht möglich. Mischvorgänge in Mikromischern starten meistens aus mehrfachen parallelen Kon-

zentrationenprofilen der Reaktanden in Kombination mit steilen Konzentrationsgradienten. Dadurch werden sehr schnelle Mischzeiten erreicht, für Flüssigkeiten typischerweise im Bereich einer Sekunde bis hin zu wenigen Millisekunden.

Ein weiterer Vorteil von Mikromischern ist die Sicherheit. Die kleinen inneren Strukturen ermöglichen das effektive Ableiten von entstehender Wärmeenergie.

Ein wesentlicher Nachteil von Mikromischern ist jedoch, dass bei vielen Mischprinzipien der Mischer aufgrund der kleinen Strukturen zum Verstopfen (Fouling) neigt.^[75] Der Übergang vom Mischer zum Reaktor ist fließend, da die Reaktionen bereits im Mischer stattfinden oder starten können. Dieser Ansatz kann beispielsweise durch direkt integrierte Wärmetauscher weiter komplettiert werden.^[76]

In dieser Arbeit werden nur Mikromischer zur Vermischung zweier Stoffe in flüssiger Phase behandelt.

Drei wesentlichen Prinzipien der passiven Vermischung in Mikromischern sind Mischvorgänge durch:

- a) Multilamination
- b) Auftrennung und Rückführung
- c) Turbulenz

Während bei allen Mischprinzipien die Vermischung letztendlich per Diffusion erfolgt, basieren die ersten beiden Prinzipien auf laminaren Strömungen.

a) Multilamination:

Die Multilamination von Flüssigkeiten ist ein relativ einfaches und zuverlässiges Konzept. Hierbei werden zwei Flüssigkeiten A und B in zahlreiche sehr

kleine bzw. flache laminare Ströme unterteilt und geschichtet (typischerweise A-B-A-B-...).

Die eigentliche Mischung erfolgt dann per Diffusion zwischen den Grenzflächen der Schichten. ^[77] Für Mikromischer werden Fluidkompartimente mit typischen Dimensionen von 5 bis 500 μm verwendet. Bekannte Zuführungskonzepte für diese Fluidschichtung sind Interdigital-, Vielkanalstapel- und Bifurkationsanordnungen.

Beim Interdigitalmischer wird die Aufteilung beider Flüssigkeiten durch je eine Mehrfachgabelung erreicht. Bevorzugt werden dabei Strukturen verwendet, die mit einem hohen Druckabfall verbunden sind, um eine gleichmäßige Befüllung der einzelnen Kanäle zu gewährleisten. Ein Beispiel für einen Interdigitalmischer ist in Abbildung 2.11 auf Seite 39 gezeigt. Anschließend werden die vereinzelt Ströme versetzt zusammengeführt. Der zusammengesetzte Strom zeichnet sich durch sehr gleichmäßige und laminare Schichten aus. Bifurkations- und Vielkanalstapelmischer erzeugen im Resultat einen vergleichbaren multilaminaren Strom. Der Bifurkationsmischer erreicht dies durch Auftrennen des Hauptstroms über mehrere kaskadierte Verzweigungen – anstelle einer Verzweigung direkt auf zahlreiche Zweige. Der Vielkanalstapelmischer besteht aus gestapelten Blechen mit strukturierten Kanälen und ist nach seinem Aufbau benannt. ^{[76], [77]}

b) Auftrennung und Rückführung:

Die unter dem Begriff „split and recombine“ (SAR) zusammengefassten Techniken beinhalten bewährte Techniken zum Aufteilen und Zusammenführen von Fluidströmen. Im einfachsten Fall werden zwei Flüssigkeiten nebeneinander in einem Kanal zusammengeführt. Dieser laminare Fluss mit beiden Stoffen wird nun wiederholt aufgeteilt und wieder zusammengeführt, so dass

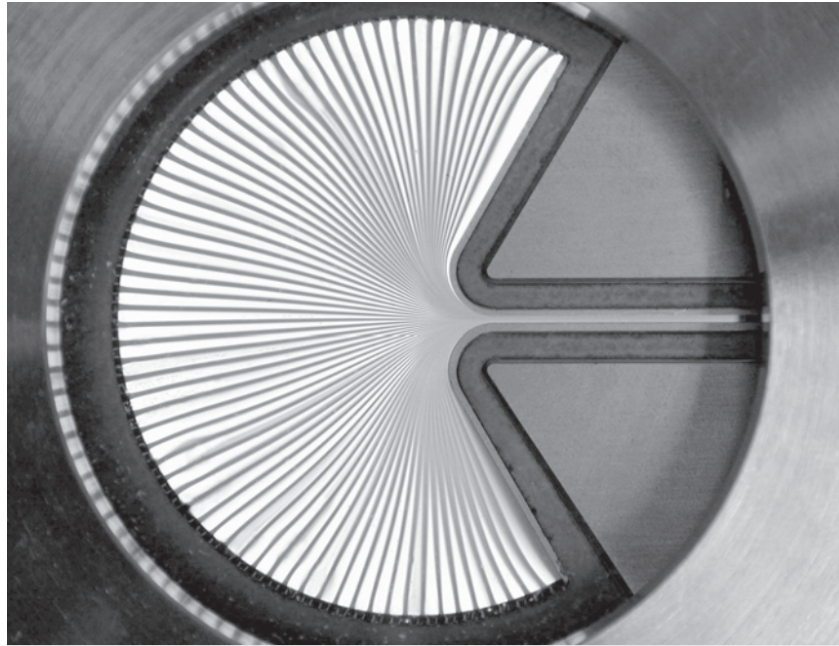


Abbildung 2.11.: Multi-Lamellen Strömung im interdigitalen Fokusbischer „SFIMM-V2“. ^[78] ©IMM

eine laminare Strömung mit vielen abwechselnden Schichten der beiden Flüssigkeiten entsteht (siehe Abbildung 2.12 auf Seite 40). Nach n -facher Wiederholung werden 2^n Schichten erreicht. In der Praxis typische Zahlen der Wiederholungen liegen bei 5 bis 10. Grundsätzlich entspricht dieses Prinzip der Multilamination, allerdings tritt je nach Struktur des Mixers und mit höheren Reynoldszahlen vermehrt zusätzlich eine Vermischung durch Turbulenzen auf. Ein Beispiel für dieses Mischprinzip ist der Raupenmischer (vgl. Abschnitt 2.5.1 auf Seite 40). ^{[76], [77]}

c) **Turbulenz:**

Mikromischer, die Turbulenzen als Wirkprinzip nutzen, benötigen in der Regel sehr hohe Strömungsgeschwindigkeiten. Einfachster Vertreter hier ist der T-Mischer. Hier treffen zwei Flüssigkeiten in entgegengesetzter Richtung aufeinander. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten erfolgt hier der Übergang vom Mischen durch Diffusion zweier laminarer Schichten hin zur Vermischung

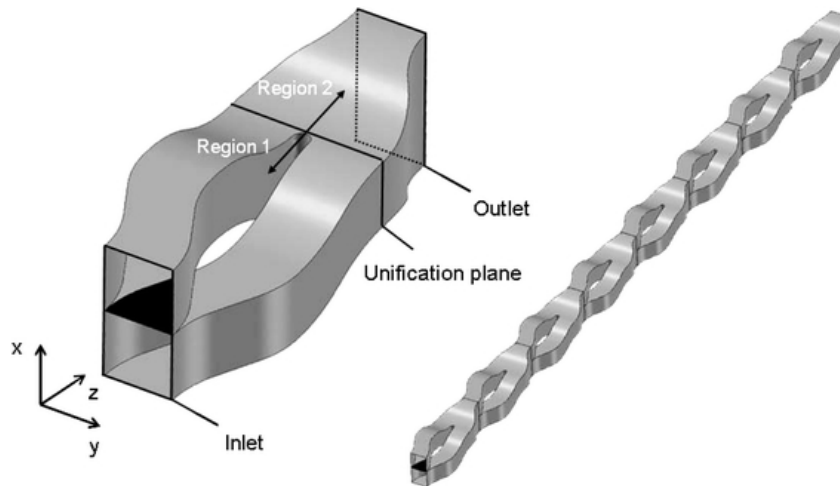


Abbildung 2.12.: CAD-Modell eines am IMM entwickelten SAR Mischers. Links: einzelnes Mischelement; rechts: Kaskade von acht Elementen. ^[79]

durch Turbulenz.

Ein weiterer Vertreter ist der Mikro-Jet Mischer. Hier werden zwei oder mehrere Strahlen durch Düsen erzeugt und treffen anschließend – teilweise ohne Führung durch umgebende Kanäle im Raum – frontal aufeinander. Ein besonderer Vorteil dieser Mischung ohne Kontakt zu den Wänden ist die Vermeidung von Verstopfungen (Fouling). ^{[75],[76],[77]}

2.5.1. Raupenmischer CPMM R600

Der Raupenmischer CPMM (Caterpillar Micro Mixer) basiert auf dem „split-and-recombine“ Prinzip (vgl. Abschnitt 2.5 auf Seite 38). Zwei Flüssigkeiten werden direkt nach dem Eingang zusammengeführt und in einem geraden, strukturierten Kanal mehrmals umgeschichtet.

In Abbildung 2.13 auf Seite 41 ist eine Simulation der Durchmischung im Raupenmischer gezeigt. Aufgrund der Geometrie der Strukturen im Kanal erfolgt die Vermischung laminar nur bei sehr geringen Flussraten. Mit steigender Flussrate überwiegt chaotisches Mischen durch Turbulenz. Der Zusatz

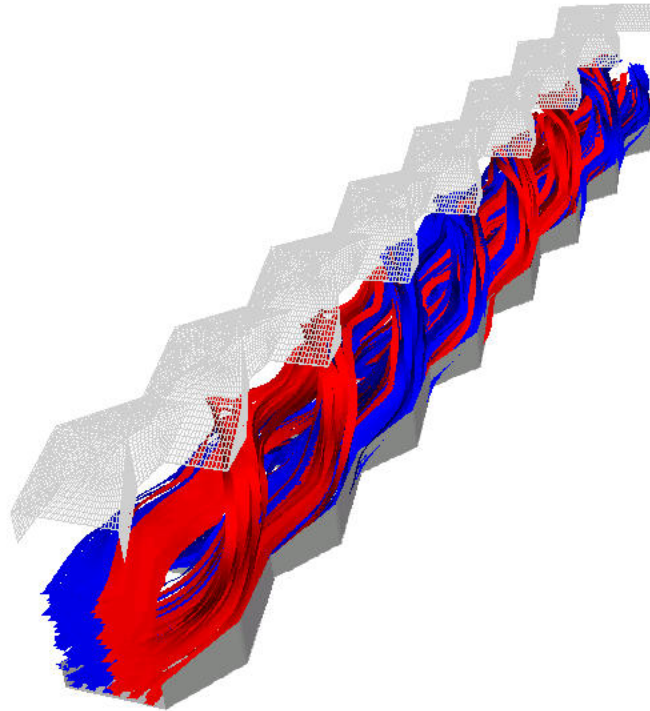


Abbildung 2.13.: Simulation Raupenmischer. ©IMM

„R600“ gibt die Größe der Mischstrukturen an, in diesem Fall Strukturen mit einem Radius von $600 \mu m$. Vorteile des Raupenmischer sind die relativ einfache Fertigung und die Eigenschaft auch höher viskose Flüssigkeiten befördern zu können. Die Strukturen eines Raupenmischer sind in Abbildung 2.14 auf Seite 42 zu sehen. Die raupenförmige split-and-recombine Struktur stellt eine Weiterentwicklung des IMM dar, insbesondere im Hinblick auf Verminderung von einem Verstopfen des Mischers.^{[78], [80]}

Eine besondere Variante ist der CPMM mit geradem Auslass. Hier wurde bewusst der ursprüngliche um 90° umgelenkte Ausgang vermieden. Diese Variante eignet sich besonders für Reaktionen die zum Verstopfen neigen, beispielsweise wenn Niederschläge ausfallen oder feine Schlämme prozessiert werden müssen.^[78]

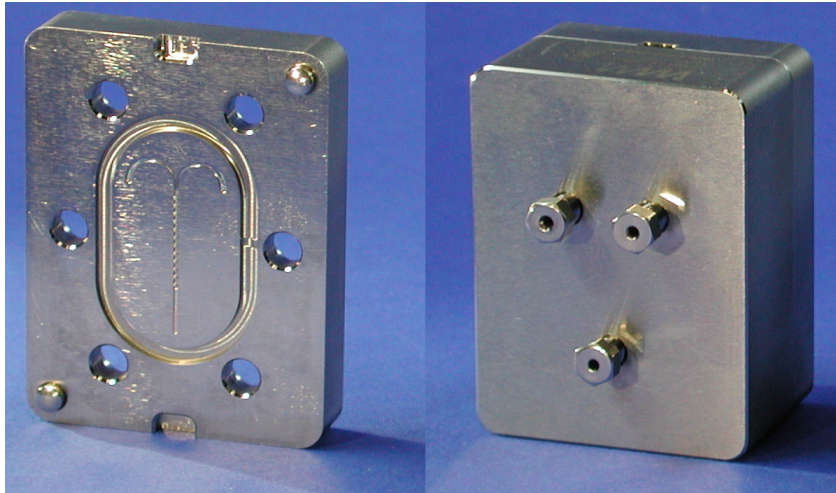


Abbildung 2.14.: Raupenmischer CPMM-V1.2-R600/12; links: Mischstruktur mit 12 Segmenten; rechts: geschlossener Mischer mit fluidischen Anschlüssen. ©IMM

2.5.2. Schlitz-Interdigitalmischer SIMM V2

Der Schlitz-Interdigitalmischer **SIMM** (Slit Interdigital Micro Mixer) ist ebenfalls eine Eigenentwicklung des IMM. Bei diesem Interdigitalmischer werden zwei Ströme A und B in jeweils zahlreiche Lamellen aufgeteilt und über eine Schlitzmaske im Muster A-B-A-B-... zusammengeführt (siehe Abbildung 2.15 auf Seite 43). Der Mischer SIMM-V2 ist eine Weiterentwicklung des IMM, wobei das innere Volumen der Mischkammer auf nur $8 \mu\text{l}$ reduziert wurde. Die Größe der einzelnen Mischkanäle liegt bei $45 \times 200 \mu\text{m}$. Der Mischer kann in verschiedenen Materialien hergestellt werden: neben Edelstahl sind auch Glaskohlenstoff oder Legierungen wie Monel oder Hastelloy möglich.^[81]

Zum Anschluss der Fluidik werden HPLC-Verbinder verwendet. Die Details des Aufbaus sind in Abbildung 2.16 auf Seite 43 gezeigt. Der Mischer ist für Flussraten von $0,04$ bis $2,5 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ geeignet.^[78]

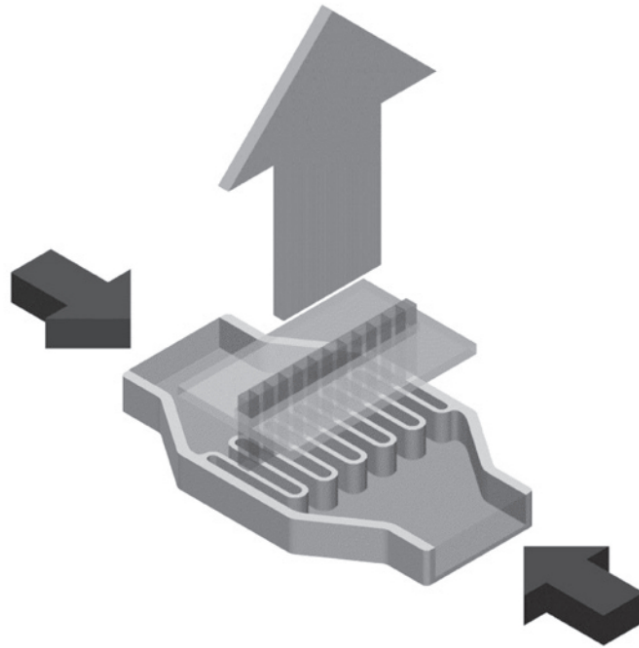


Abbildung 2.15.: Wirkprinzip des SIMM: zwei gegengerichtete Strömungen A und B werden jeweils in zahlreiche Lamellen aufgeteilt (interdigital), beim Passieren des Schlitzes in der oberen Abdeckung werden die Lamellen im Muster A-B-A-B... wieder zusammengeführt. [78]

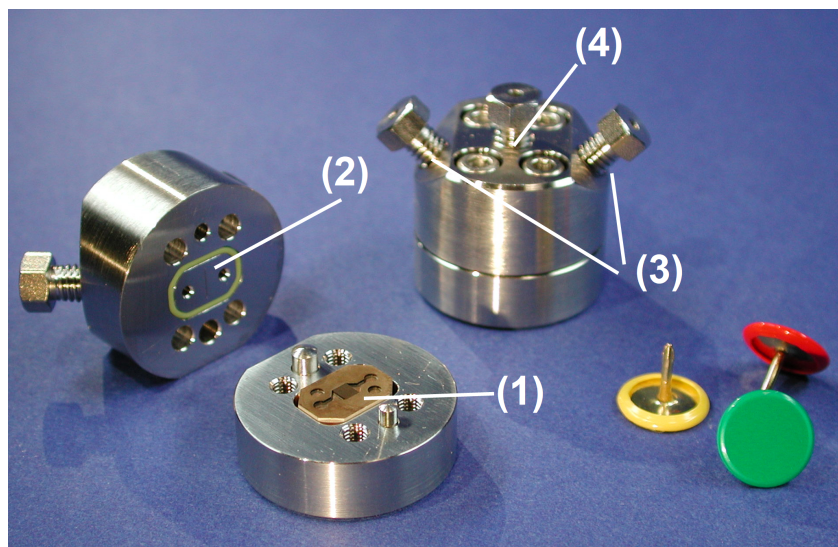


Abbildung 2.16.: Schlitz-Interdigitalmischer, Einzelteile (links) und montiert (rechts); (1) Interdigital-Einsatz, Auftrennen der beiden Ströme in einzelne Lamellen; (2) Schlitz-Struktur im Ober- teil, Zusammenführen der Lamellen; Fluidische Anschlüsse für Eingang (3) und Ausgang (4). ©IMM

2.5.3. Trennschichtmischer

Ein weiterer am IMM entwickelter Mikromischer ist der Trennschichtmischer. Dieser Mischer nutzt ebenfalls das Prinzip der Multilamination. Die Besonderheit dieses Mixers ist, dass die beiden miteinander reagierenden Fluide A und B von einem Trennfluid T separiert werden. Die Fluide treten dabei konzentrisch aus einer mehrschichtigen Düse aus (vgl. Abbildung 2.17 auf Seite 45). Durch das Trennfluid wird die direkte Reaktion der beiden Fluide A und B am Ausgang der Düse verhindert und der eigentliche Ort der Reaktion weiter in die Mischkammer hinein verlagert (siehe Abbildung 2.18 auf Seite 45). Die Dicke des Trennfluids kann durch Variation der Flussraten beeinflusst werden. ^[82]

Dadurch eignet sich dieser Mischer besonders für Reaktionen, die durch das Ausfallen von Niederschlägen oder Suspension zu Fouling bzw. Verstopfen an der Austrittsöffnung oder an der Mischkammer neigen. ^[74]

Bedingt durch das Funktionsprinzip sollten die Strömungsgeschwindigkeiten so gewählt werden, dass der Mischer im laminaren Bereich betrieben wird, um die Separationsschicht nach Austritt aus der Düse möglichst lange aufrecht zu erhalten.

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden im wesentlichen mit einer Weiterentwicklung dieses Trennschichtmischers gewonnen.

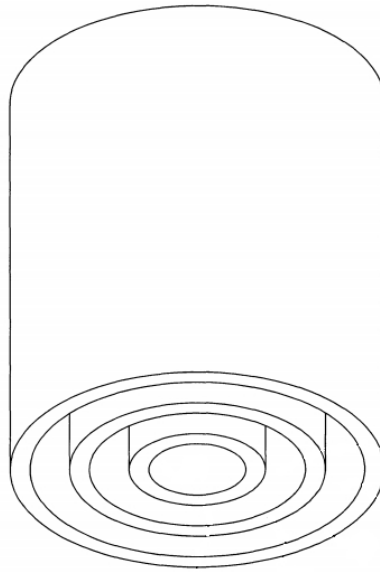


Abbildung 2.17.: Schematische Zeichnung der mehrschichtigen Düse des Trennschichtmischers. ^[74]

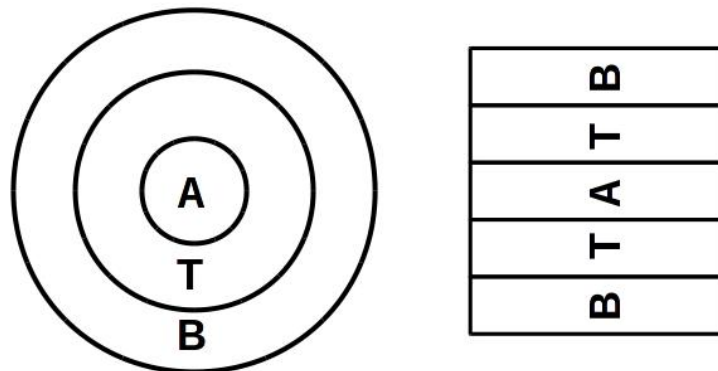


Abbildung 2.18.: Reaktanden A und B, Trennfluid T; links: Verteilung der Fluide in der Düse; rechts: Fluidschichten nach Austritt aus der Düse.

3. Weiterentwicklung des eingesetzten Trennschichtmischers

Mikromischer bieten den Vorteil, dass sie in den Reaktionsverlauf eingreifen können indem in ihnen eine größere Grenzfläche für die Reaktion zur Verfügung steht. Durch das schnelle Mischen und die vergrößerte Grenzfläche wird ein lokales Konzentrationsmaximum verhindert und die Reaktion kann gleichmäßiger verlaufen. Bei der Auswahl des geeigneten Mixers müssen einige Aspekte beachtet werden.

3.1. Auswahl des Mixers

Bei der Auswahl des Mikromixers wurde zunächst auf den Bestand des Fraunhofer ICT-IMMs zurückgegriffen.^[78] In die nähere Auswahl kamen die Mischertypen Schlitz-Interdigital-Mischer, Raupenmischer und Trennschichtmischer (vgl. Abschnitt 2.5.3 auf Seite 44).

Der Schlitz-Interdigital-Mischer („SIMM-V2“, vgl. Abschnitt 2.5.2 auf Seite 42) neigt zum Verstopfen, da sich entstehende Primärpartikel auf Grund der Wandrauheit an den oberen und unteren Wänden schnell anlagern kön-

nen. Die Wandrauheit beschreibt die innere Oberfläche des Mixers, die wegen der Bearbeitungsschritte während der Herstellung nicht glatt ist, sondern auf Grund von Kratzern im Vergleich zum Material des unbearbeiteten Werkstücks vergrößert ist. Er ist daher nicht für die Synthese der Silicananopartikel geeignet.

Der Raupenmischer („CPMM R600“, vgl. Abschnitt 2.5.1 auf Seite 40) arbeitet bei höheren Flussraten ($F_R : 2,0 \frac{l}{h} - 40,0 \frac{l}{h}$) als der SIMM-V2 ($F_R : 20 \frac{ml}{h} - 2,0 \frac{l}{h}$). Trotz der größeren Flussraten setzen sich auch hier entstehende Primärpartikel an der Wand des Mixers ab und führen zum Verstopfen. Der Raupenmischer wurde in der Silicananopartikelsynthese als zweiter Mischer zur Zugabe der stabilisierenden PEG-Silane genutzt (vgl. Abschnitt 4.5 auf Seite 69).

Der Trennschichtmischer (siehe Abschnitt 2.5.3 auf Seite 44) wurde für schnelle Fällungsreaktionen entwickelt, bei denen auf die Vermeidung von Verstopfungen großen Wert gelegt wird. Die vorhandene Konstruktion wies mit den durch eine Trennschicht voneinander getrennten Eduktströmen und der Trennschicht zum Rand des Mikromischers bereits viele wichtige Komponenten und Konstruktionsdetails auf, die im Syntheseverlauf relevant werden würden. ^[74] Daher wurde er für die weiteren Versuche und die kontinuierliche Synthese der Silicananopartikel verwendet. Es mussten die Maße (Kanaldurchmesser der Düse $D = 100 \pm 4 \mu m$) und die Anzahl an Kammern/Zylindern angepasst (Erweiterung auf vier Kammern) sowie der Mischer hergestellt werden. Für die Dimensionen des Mixers mussten Maße gewählt werden, die klein genug sind um schmale Ströme im Mikrometerbereich zu erzeugen, aber trotzdem kontrolliert über das Erodierverfahren zu fertigen sind.

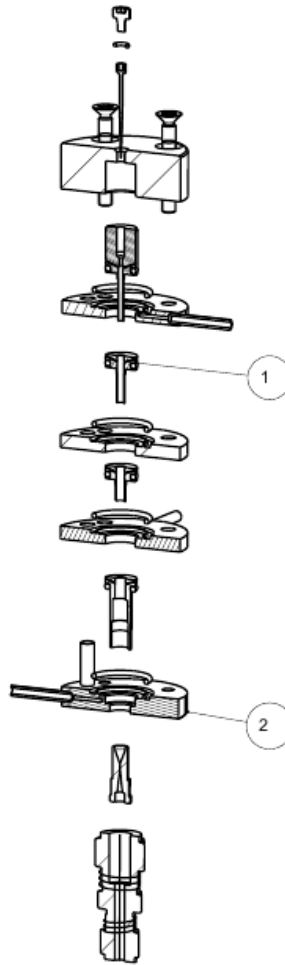


Abbildung 3.1.: Einzelteile des Trennschichtmischers (1: Einsatz, 2: Gehäuse).

3.2. Design und Funktion des Trennschichtmischers

Der hier verwendete Trennschichtmischer besteht aus einem Gehäuse aus Edelstahl mit vier Zuflüssen, das einen Einsatz aus vier ineinander gesteckten Zylindern (Zylinder 1 - 4) umschließt (vgl. Abbildung 3.1 und Abbildung 3.2 auf Seite 49) welche in eine Düse münden (vgl. Abbildung 3.3 auf Seite 49 und Abbildung 3.4 auf Seite 50). Die Düse ist in eine ausgebohrte SwageLok[®]-Verschraubung (400-6-2) integriert. In der Mitte des Zylinders 1 befindet sich

3. Weiterentwicklung des eingesetzten Trennschichtmischers

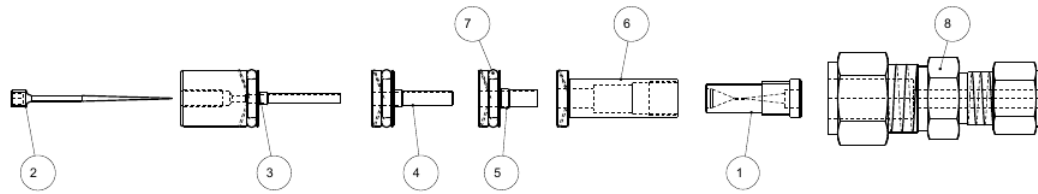


Abbildung 3.2.: Aufbau des Trennschichtmischers (1: Blende, 2: Dorn, 3: Zylinder 1, 4: Zylinder 2, 5: Zylinder 3, 6: Zylinder 4, 7: O-Ring, 8: SwageLok[®]-Verschraubung (400-6-2)).

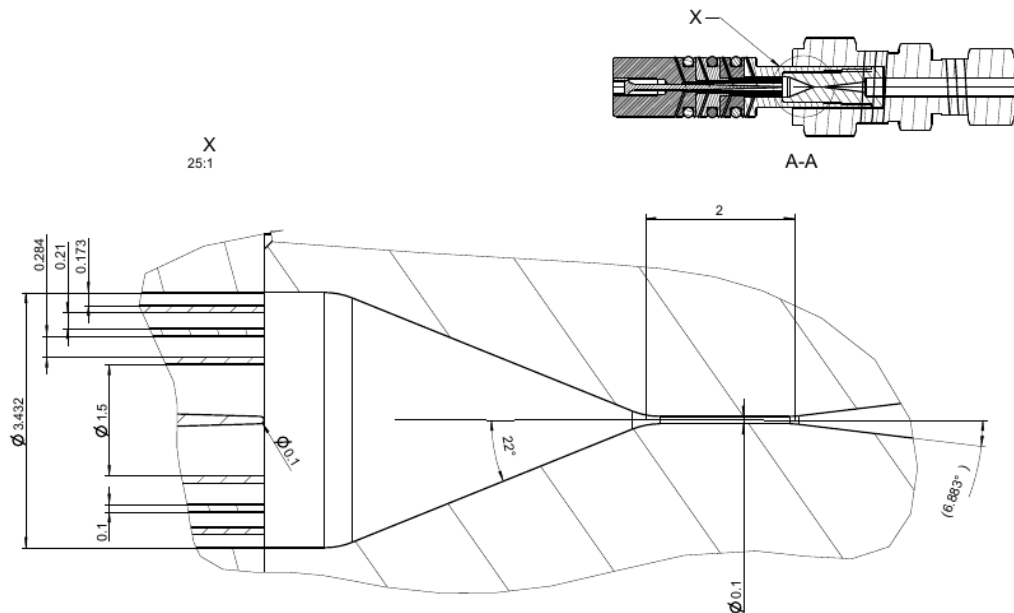
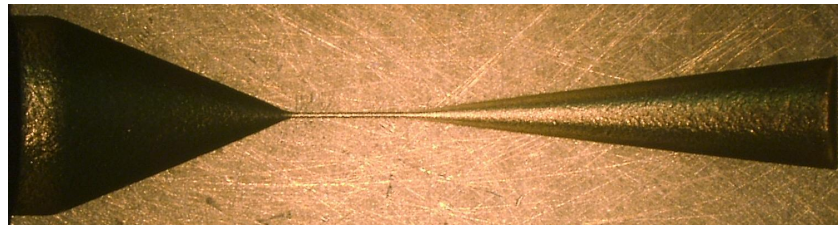


Abbildung 3.3.: Ausschnitt der Düse mit Bemaßung (in mm).

ein Dorn („Spike“; vgl. auch Abbildung 3.5 auf Seite 51) welcher der Bildung eines gleichmäßigen Flussprofils dient.

Die vier Zylinder erzeugen vier parallel zueinander verlaufende Schichten, die in der Düse zusammengeführt werden. Die äußere aus Zylinder 4 stammende Schicht aus Wasser dient der Bildung einer Trennschicht zur Außenwand des Mixers, um die Adsorption von Partikeln zu verhindern, da die Oberfläche aus Edelstahl durch die Bearbeitungsschritte so rau ist, dass entstehende Primärpartikel an ihr adsorbiert werden würden. Im weiteren Verlauf würden sich andere entstehende Primärpartikel immer weiter anlagern und so zu ei-



(a) Längsschnitt

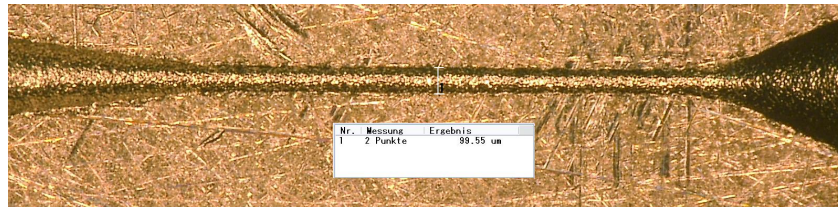
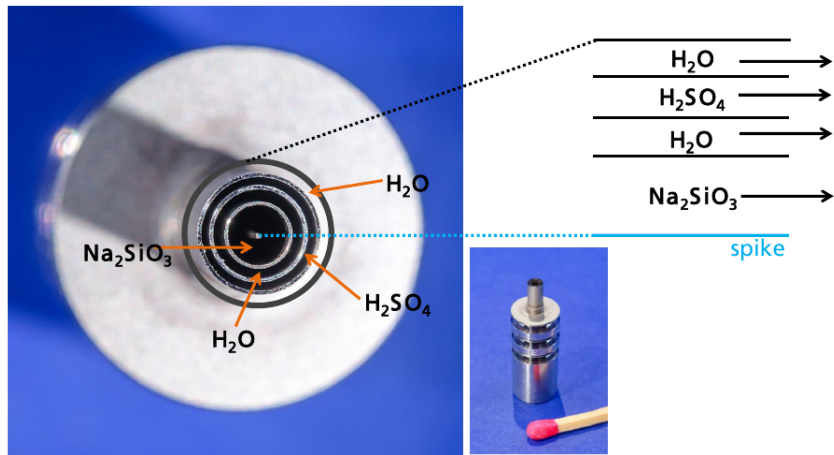
(b) Durchmesser $d = 99,55 \mu\text{m}$

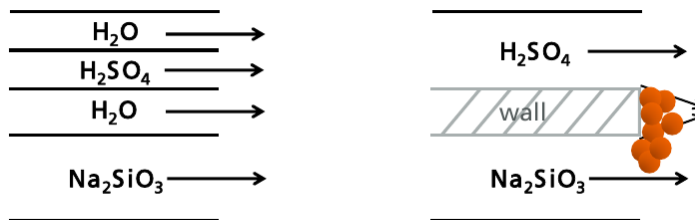
Abbildung 3.4.: Längsschnitt der Düse und ihr gemessener Durchmesser.

nem den Mischer verstopfenden Pfropf führen. In Abbildung 3.5 auf Seite 51 (a) ist der Querschnitt des Mischers gezeigt. Neben dem äußeren Hüllstrom aus Zylinder 4 fließt die 1 M Schwefelsäure ($\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{aq}}$) aus Zylinder 3 und die Silikatlösung ($\text{Na}_2\text{SiO}_{3,\text{aq}}$) aus Zylinder 1 in die Düse ein (zur genaueren Beschreibung der Synthese siehe Kapitel 4 auf Seite 56). Der Dorn „spike“ in der Mitte von Zylinder 1 dient wie bereits beschrieben der Bildung eines gleichmäßigen Flussprofils. Ein gleichmäßiges Flussprofil führt zu kontrollierten Bedingungen und weniger Materialverschwendung der Einsatzstoffe. Aus Zylinder 2 strömt eine dünne zweite Trennschicht aus Wasser aus, die die Strömung der Silikatlösung von der der Schwefelsäure trennt. Wäre diese Trennschicht nicht vorhanden würden sich bereits an der Austrittsstelle beider Lösungen Primärpartikel bilden und die Düse verstopfen, da direkt an der Trennwand „wall“ (siehe Abbildung 3.5 auf Seite 51 (b)) eine Strömung mit der Fließgeschwindigkeit $v = 0 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ herrscht und somit keine Partikel weitergetragen werden können.

Das grundsätzliche Prinzip dieses Mischers beruht auf der Diffusion der Ionen



(a) Der Querschnitt durch den Mischer (links) und schematischer Längsschnitt der oberen Hälfte (rechts).



(b) Schematischer Längsschnitt der oberen Hälfte des Mischers: Die zweite Trennschicht (Variante links) dient der Vermeidung des Verstopfens direkt am Zufluss der Reaktanden. Ohne Trennschicht würden sich direkt an der Wand „wall“ beim Zylinderaustritt Partikel bilden (rechts).

Abbildung 3.5.: Querschnitt durch den Mischer und die Erklärung der zweiten Trennschicht.

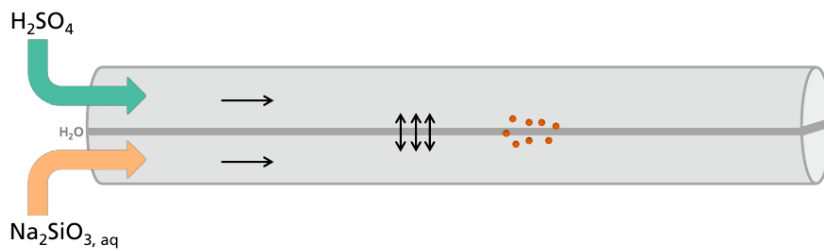


Abbildung 3.6.: Das Prinzip des Mischers (vertikale Doppelpfeile symbolisieren die Diffusion).

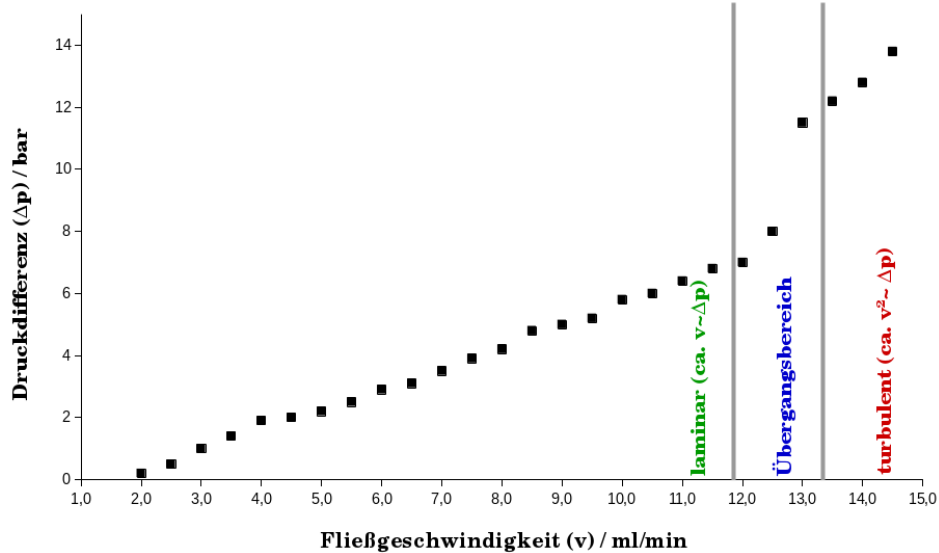


Abbildung 3.7.: Bestimmung der Strömung im Trennschichtmischer für den Durchmesser $D_1 = 100 \mu\text{m}$.

in beiden Lösungen durch die dünne Trennschicht. Die einzelnen Strömungsschichten werden in der Düse so stark komprimiert, dass die Diffusion durch die Wasser-Trennschicht im 2 mm langen Düsenkanal stattfindet. In Abbildung 3.6 auf Seite 51 ist der Diffusionsvorgang und die Bildung der Primärpartikel schematisch gezeigt.

Da zur Silicananopartikelsynthese eine laminare Strömung notwendig ist, wurde der Bereich des Mischers ermittelt in welchem ein laminares Flussprofil besteht (vgl. Abschnitt 2.3 auf Seite 26). Die laminare Strömung (siehe Abschnitt 2.3.2 auf Seite 29) garantiert eine kontrollierte Diffusion und somit eine kontrollierte Durchmischung der Reaktanden. Würde eine turbulente Strömung (siehe Abschnitt 2.3.3 auf Seite 31) vorliegen, hätte man zwar eine schnellere Durchmischung aber keine Kontrolle über die Ströme, wodurch eine unterschiedliche Verteilung der Reaktanden möglich ist oder ein unkontrolliertes Wachstum der Partikel. Zur Bestimmung wurde der Druckabfall bei unterschiedlichen Flussraten bestimmt (Tabelle 3.1 auf Seite 55) und grafisch

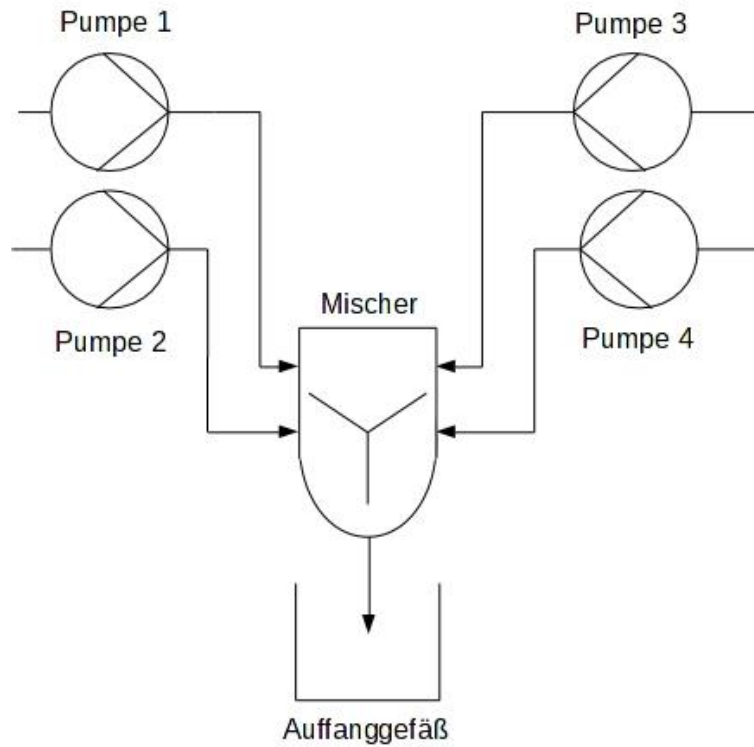


Abbildung 3.8.: Schematischer Versuchsaufbau mit vier HPLC-Pumpen („Pumpe 1 – 4“) und dem Trennschichtmischer („Mischer“).

in Abbildung 3.7 auf Seite 52 dargestellt. Der Druckabfall Δp wurde über den gesamten Mischer bei steigender Flussrate (F_R) ermittelt. Die Flussraten der Pumpen **P4** bis **P2** (Abbildung 3.8) blieben konstant bei versuchsähnlichen Flussraten von $F_{R,P4} = 0,5 \frac{ml}{min}$, $F_{R,P3} = 0,1 \frac{ml}{min}$ und $F_{R,P2} = 0,5 \frac{ml}{min}$. Die Flussrate der Pumpe **P1** wurde in $0,5 \frac{ml}{min}$ -Schritten von $0,9 \frac{ml}{min}$ auf $13,4 \frac{ml}{min}$ erhöht.

Als Ergebnis erhielt man, dass um eine laminare Strömung im Trennschichtmischer während der Reaktion zu garantieren die Gesamtflussrate $F_{R,gesamt}$ einen Wert von $11,0 \frac{ml}{min}$ nicht überschreiten sollte. Dieser Wert stimmt mit einem berechneten Wert von $Re = 2330,07$ (siehe (3.2)) bei einem Volumenstrom von $F_{R,gesamt} = 11 \frac{ml}{min}$ ($= 6,6 \cdot 10^{-4} \frac{m^3}{h}$) überein, da ein Re -Wert von $Re > 2300$ als Grenze zur turbulenten Strömung gilt (vgl. Abschnitt 2.3.1 auf

Seite 26).

$$v = \frac{F_{R,gesamt}}{3600 \cdot \pi \cdot r^2} = \frac{6,6 \cdot 10^{-4} \frac{m^3}{h}}{3600 \cdot \pi \cdot (5 \cdot 10^{-5} m)^2} = 23,34 \frac{m}{s} \quad (3.1)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} = \frac{998,20 \frac{kg}{m^3} \cdot 23,34 \frac{m}{s} \cdot 1 \cdot 10^{-4} m}{1 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{s \cdot m}} = 2330,07 \quad (3.2)$$

mit:

$F_{R,gesamt}$: Volumenstrom

r : Radius

ρ : Dichte ($998,20 \frac{kg}{m^3}$ (H_2O bei $20^\circ C$))

v : Strömungsgeschwindigkeit

d : charakteristische Länge (Durchmesser der Düse)

η : dynamische Viskosität ($1 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{s \cdot m}$ (H_2O bei $20^\circ C$))

Während der Versuche zeigte sich, dass die Düse aufgrund ihres ursprünglich gewählten geringen Durchmessers schnell teilweise oder vollständig durch Ablagerungen, die sich im schmalen Düsenkanal absetzten, verstopfte. Der Durchmesser von $100 \mu m$ erwies sich als sehr schwierig zu reinigen, da nur ein Erodierdraht mit einem Durchmesser von $70 \mu m$ die verstopfte Stelle erreichen konnte, dieser aber nicht die notwendige Steifigkeit besaß um das blockierende Objekt zu entfernen. Aus diesen Gründen wurde der Düsendurchmesser auf $120 \pm 4 \mu m$ vergrößert, was sich auf die Parameter der Flussraten zur Silicananopartikelsynthese auswirkte (vgl. Abschnitt 4.3 auf Seite 64). Die Düse lässt sich nun mit einem Erodierdraht mit einem Durchmesser von $100 \mu m$ auf Grund der größeren Steifigkeit besser reinigen, da die Pfropfe durch den Draht aus der Düse herausgedrückt werden können.

Auf eine erneute Charakterisierung des laminaren Flussbereichs wurde ver-

Tabelle 3.1.: Druckabfall im Trennschichtmischer für den Durchmesser $D_1 = 100 \text{ nm}$.

$F_{R,gesamt} / \frac{\text{ml}}{\text{min}}$	$\Delta p / \text{bar}$
2,0	0,2
2,5	0,5
3,0	1,0
3,5	1,4
4,0	1,9
4,5	2,0
5,0	2,2
5,5	2,5
6,0	2,9
6,5	3,1
7,0	3,5
7,5	3,9
8,0	4,2
8,5	4,8
9,0	5,0
9,5	5,2
10,0	5,8
10,5	6,0
11,0	6,4
11,5	6,8
12,0	7,0
12,5	8,0
13,0	11,5
13,5	12,2
14,0	12,8
14,5	13,8

zichtet, da sich bei der gewählten geringen Gesamtflussrate von $F_{R,gesamt} = 6,3 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ (entspricht $v = 9,26 \frac{\text{m}}{\text{s}}$) errechnet eine Reynoldszahl von $Re = 1109,20$ ergab (vgl. (3.3)). Dieser Wert liegt weit von dem Übergang zum turbulenten Bereich mit $Re > 2300$ entfernt.

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} = \frac{998,20 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 9,26 \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}}{1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s} \cdot \text{m}}} = 1109,20 \quad (3.3)$$

4. Kontinuierliche Silicananopartikel-Synthese

Die Synthese der Silicananopartikel (SNP) verläuft über die Reaktion von Natriummetasilikat (Na_2SiO_3) mit Schwefelsäure (H_2SO_4) nach dem in Abschnitt 2.2.2 auf Seite 19 beschriebenen Mechanismus des Sol-Gel-Prozesses. Die Reaktanden wurden in MilliQ[®]-Wasser gelöst bzw. verdünnt und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt (siehe Kapitel 7 auf Seite 113).

Da die Reaktionsgeschwindigkeit des Wachstumsprozesses pH-abhängig ist, wird die Silikatlösung erst angesäuert und danach wird bei einsetzender Trübung (je nach Versuch zwischen 6 – 15 min) der pH-Wert auf $pH \approx 11$ erhöht. Entsprechend Abschnitt 2.2.2 auf Seite 19 ist die Kondensationsgeschwindigkeit ein pH-abhängiger Prozess mit einem Minimum im leicht sauren Bereich.^[60] Bei diesem pH-Wert ist zwar die Kondensationsgeschwindigkeit verlangsamt aber die Aggregationsgeschwindigkeit erhöht.^[83]

Beim Durchströmen der Mischerdüse (vgl. Abschnitt 3.2 auf Seite 48) können die gelösten Ionen durch die Trennschicht aus Wasser diffundieren und zu ersten Primärpartikeln reagieren. Diese Primärpartikel wachsen in der der Düse angeschlossenen Verweilschleife weiter. Im Anschluss wird der pH-Wert über die Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung (NaOH) der Konzentration $c = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ auf $pH = 11$ eingestellt. Der pH-Wert wurde über ein pH-Meter

bestimmt. Die Kondensationsgeschwindigkeit ist im basischen Bereich höher als im Sauren aber die Aggregationsgeschwindigkeit ist verlangsamt .^{[60][83]}

Zusätzlich werden die SNP durch die Zugabe eines Polyethylenoxid-funktionalisierten Silans („**PEG-Silan**“) stabilisiert. Der Einfluss des PEG-Silans ist in Abschnitt 4.2 auf Seite 61 genauer beschrieben.

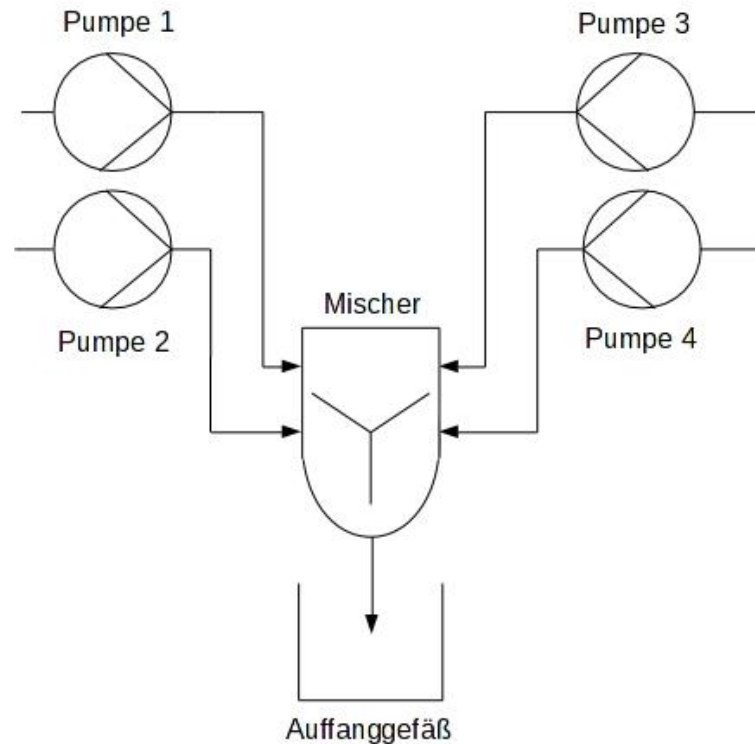


Abbildung 4.1.: Schematischer Versuchsaufbau mit vier HPLC-Pumpen („Pumpe 1 – 4“) und dem Trennschichtmischer („Mischer“).

4.1. Mischer-Parameter: Volumenstrom und Verweildauer für $D_1=100\ \mu\text{m}$

Pumpe **P1** fördert den **Hüllstrom**, Pumpe **P2** die **Schwefelsäure**, Pumpe **P3** die **Trennschicht** aus Wasser und Pumpe **P4** die **Natriummetasilikat-Lösung** (siehe Abbildung 4.1).

Die eingesetzten Chemikalienkonzentrationen sind in Abschnitt 6.1 auf Seite 98 aufgeführt. Es wurden verschiedene Kombinationen von Fließgeschwindigkeiten getestet (vgl. beispielhaft Tabelle 4.1 auf Seite 59) und jene weiter beibehalten bei welcher es zu einer zeitnahen Trübung des Reaktionsgemisches bei einem pH-Wert von 7–8 kam. Hierbei war darauf zu achten, dass entspre-

Tabelle 4.1.: Variation der Flussraten

Pumpe	$F_R / \frac{ml}{min}$							
P1	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
P2	1,00	1,50	0,90	1,25	1,00	1,00	1,10	1,05
P3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
P4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,25	1,50	1,00	1,00
Versuch	A	B	C	D	E	F	G	H
pH-Wert	9	2	9	2–3	9–10	10	8	7–8

Tabelle 4.2.: Flussraten für $D_1 = 100\mu m$

Pumpe	$F_R / \frac{ml}{min}$
P1	4,00
P2	1,05
P3	0,25
P4	1,00

chend vorheriger Beobachtungen (vgl. Abschnitt 7.1 auf Seite 115) die Volumenströme der Reaktanden möglichst ähnlich sind. Als am besten geeignet zeigte sich die Kombination der Volumenströme in Tabelle 4.2, welche denen aus Tabelle 4.1 **Versuch H** entsprechen. Hierbei ist die Dicke des Hüllstroms ausreichend, eine Ablagerung an den Wänden des Mischers zu verhindern und somit dem Verstopfen vorzubeugen. Die Trennschicht ist ausreichend dünn, um die direkte Reaktion am Ausgang der Zylinder zu vermeiden – was zu Ablagerungen und Fouling an dieser Stelle führen würde – und trotzdem eine Mischung der beiden Reaktandenströme in der angeschlossenen Düse und Reaktion zu Primärpartikeln zuzulassen.

Ebenfalls wurde der Einfluss des Zeitpunktes der NaOH-Zugabe auf die Entwicklung der Partikel untersucht, um zu erkennen, ob der Zeitpunkt der Zugabe einen Einfluss auf die Größe der erhaltenen Partikel hat und um zu überprüfen, ob die elektrostatische Stabilisierung bei einem pH-Wert > 10 für die Stabilisierung der Partikel ausreichend ist. Hierzu wurden die Flussraten aus Tabelle 4.2 Versuch H verwendet. Es wurden dreimal je 10 ml Lösung

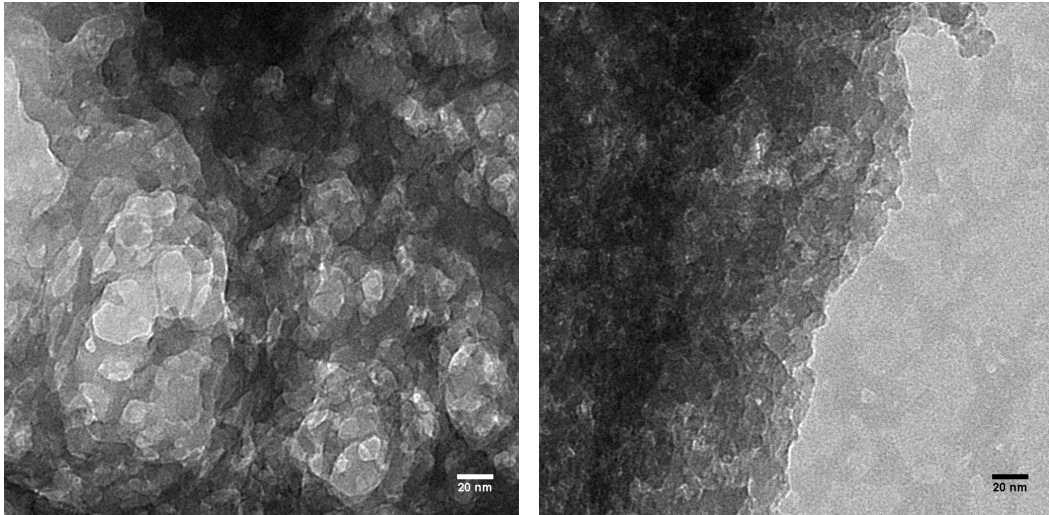


Abbildung 4.2.: Ohne Zugabe von NaOH bilden die Silicananopartikel bei pH 7 ein Gel.

aufzufangen und

- a) so belassen ($pH \approx 7$)
- b) nach 0 min mit NaOH auf $pH \approx 12$ eingestellt
- c) nach 15 min mit NaOH auf $pH \approx 12$ eingestellt.

Wie erwartet bildete sich bei Variante a) ein Gel (vgl. Abbildung 4.2). Bei den Varianten b) und c) waren keine großen Unterschiede in den Strukturen zu erkennen. Auch hier bildeten sich Gele (vgl. Abbildung 4.3 auf Seite 61) aber, wie erwartet, langsamer als in Variante a). Es konnten keine isolierten Partikel erhalten werden, da die elektrostatische Stabilisierung bei den gewählten Bedingungen offenbar nicht ausreichend war.

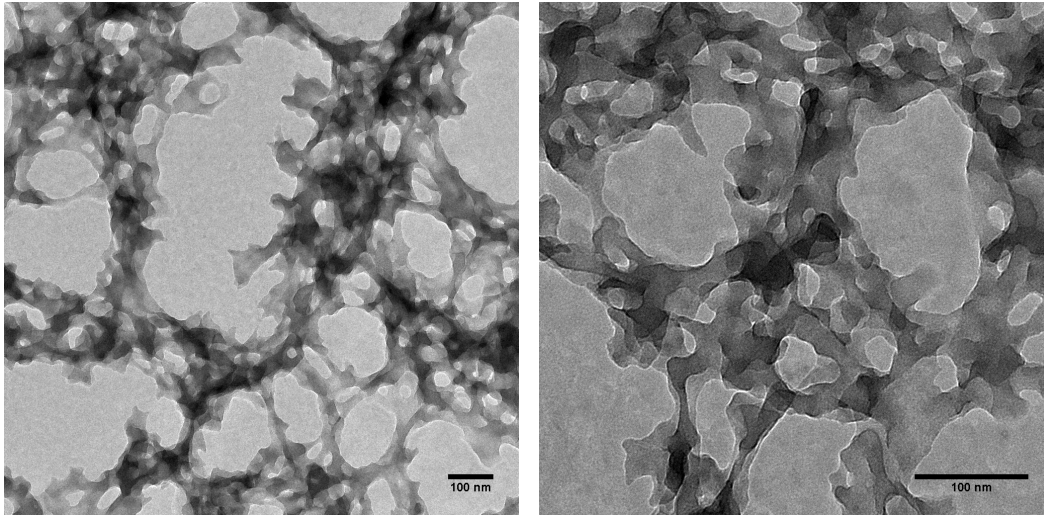


Abbildung 4.3.: Nach NaOH-Zugabe bilden die unstabilisierten Silicananopartikel bei pH 11 ein Gel.

4.2. Stabilisierung der Nanopartikel

Trotz eines basischen pH-Werts bilden sich Gelstrukturen, da die Ladungen der an der Oberfläche der Partikel liegenden negativ geladenen $-O^-$ -Gruppen nicht zur Stabilisierung ausreichen. Kieselsäure ($Si(OH)_4$) besitzt vier pKs-Werte: 1. $Si(OH)_3O^-$, 2. $Si(OH)_2O_2^{2-}$, 3. $Si(OH)O_3^{3-}$ und 4. SiO_4^{4-} . Ein pH-Wert von > 10 entspricht einem Vorliegen des vierten pKs-Werts und somit der Spezies SiO_4^{4-} . In der Lösung befindet sich außerdem ein Anteil an Ionen (Na^+ , SO_4^{2-}) mit einer Ionenstärke von $I = 3 \frac{mol}{l}$ welche durch Anlagerung die sich gegenseitig abstoßende Wirkung der negativ geladenen Sauerstoffgruppen kompensieren bzw. abschirmen (vgl. Abschnitt 2.1.1.2 auf Seite 10). Es ist daher eine zusätzliche Stabilisierung notwendig. Diese soll nicht aus assoziierten Tensidmolekülen bestehen, sondern kovalent an die SNP gebunden sein, um nachträgliches Wachstum zu verhindern und für potentiell nachfolgende Funktionalisierungsreaktionen stabiler an die Partikel gebunden zu sein (vgl. Abschnitt 2.1.1.4 auf Seite 15). PEG-Silane bieten sich

als stabilisierende Schicht an, da die Silan-Seite mit den SNP reagiert und kovalent gebunden wird. Getestet wurden zwei verschiedene PEG-Silane (2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]dimethylethoxysilane): ein Silan mit kurzer PEG-Kette (6-9 PEO-Einheiten) „**PEG₆₋₉-Silan**“ und ein Silan mit langer PEG-Kette (21-24 PEO-Einheiten) „**PEG₂₁₋₂₄-Silan**“.

Die in Tabelle 4.2 auf Seite 59 beschriebenen Flussraten wurden, wie auch das weitere Vorgehen, beibehalten. Nach einsetzender Trübung der Lösung nach 15 min wurde der pH-Wert durch Zugabe von NaOH auf $pH = 11$ eingestellt. Daraufhin wurden 3 g der zwei verschiedenen PEG-Silane zugegeben.

- a) nur NaOH
- b) NaOH + PEG₂₁₋₂₄-Silan
- c) NaOH + PEG₆₋₉-Silan

Wie in Abbildung 4.4 auf Seite 63 und Abbildung 4.5 auf Seite 63 zu sehen ist wirkte sich die Wahl des eingesetzten PEG-Silans auf die erhaltene Partikelgröße aus. Bei Verwendung des langkettigen PEG₂₁₋₂₄-Silans (Variante b)) bildeten sich größere Partikel (siehe Abbildung 4.4 auf Seite 63, hier 400 nm) als bei der Verwendung des kurz-kettigen PEG₆₋₉-Silans (Variante c), siehe Abbildung 4.5 auf Seite 63, hier 20 nm).

Bei ausschließlicher Zugabe von Natriumhydroxidlösung bildet sich, wie erwartet, ein Gel.

Der Einfluss der PEG-Silane wird in Abschnitt 4.5 auf Seite 69 genauer betrachtet.



Abbildung 4.4.: PEG₂₁₋₂₄-Silan (3 g) stabilisierte SNP (400 nm) bei pH 11.

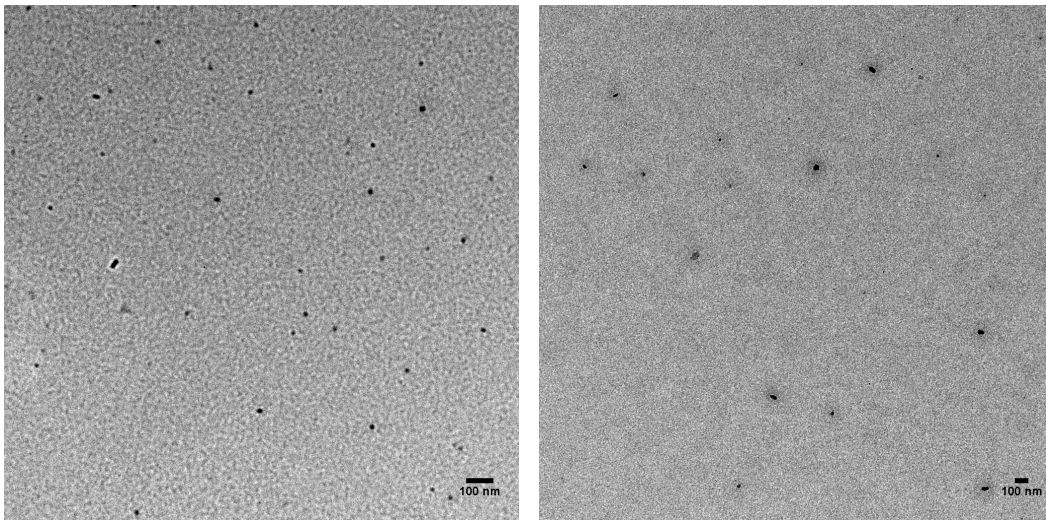


Abbildung 4.5.: PEG₆₋₉-Silan (3 g) stabilisierte SNP (20 nm) bei pH 11.

4.3. Veränderter Durchmesser des Mischers: Parameter (Volumenstrom und Verweildauer) für $D_2=120 \mu\text{m}$

Wie bereits in Abschnitt 3.2 auf Seite 48 beschrieben, verstopfte die Düse des Mischers leicht und war nur aufwendig zu reinigen, weswegen der Durchmesser der Düse mittels Erodieren vergrößert wurde. Durch die Vergrößerung des Düsendurchmessers von $D_1 = 100 \mu\text{m}$ auf $D_2 = 120 \mu\text{m}$ mussten die geeigneten Flussraten zur Nanopartikelsynthese im Vergleich zu den Vorigen (vgl. Abschnitt 4.1 auf Seite 58) neu bestimmt werden. Als geeignete Parameter wurden jene Flussraten bestimmt, die zu einer Trübung der Lösung ohne sofortige Gelierung führten. Hierzu wurden ausgehend von den Parametern der Düse mit dem Durchmesser $D_1 = 100 \mu\text{m}$ Kombinationen von unterschiedlichen Flussraten getestet. Die Pumpen **P1** bis **P4** wurden in allen vier Fällen (**I** – **IV**) 5 min laufen gelassen und die Mischung verworfen. Es wurden jeweils 10 ml Lösung aufgefangen, bei einsetzender Trübung (nach 6 min) mit NaOH auf pH=11 eingestellt und in zwei gleiche Teile aufgeteilt. Beide Teile wurden mit 1,5 g PEG-Silan versetzt.

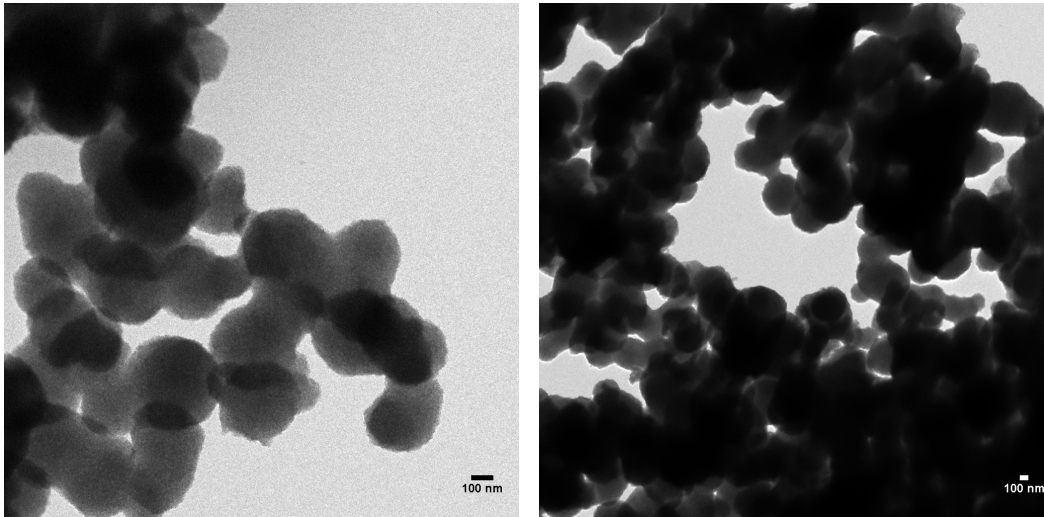
a) mit PEG₂₁₋₂₄-Silan

b) mit PEG₆₋₉-Silan

Bei Variante **I** bildeten sich sowohl bei Version a) als auch bei Version b) keine Partikel sondern ein Gel. **II** – **IV** a) führten zur Bildung von Partikeln der Größe $d_{II,a} = 340 \text{ nm}$, $d_{III,a} = 360 \text{ nm}$ und $d_{IV,a} = 400 \text{ nm}$ und bei der Variante b) bildeten sich bei II b) und IV b) Partikel der Größe $d_{II,b} = 10 \text{ nm}$ und $d_{IV,b} = 12 \text{ nm}$ und deren Agglomerate. In Abbildung 4.6 auf Seite 65

Tabelle 4.3.: Flussraten für **D₂**

Pumpe	$F_R / \frac{ml}{min}$			
	I	II	III	IV
P1	4,00	4,00	4,00	4,00
P2	1,00	1,05	1,05	1,10
P3	0,25	0,20	0,15	0,10
P4	1,00	1,05	1,05	1,10
Versuch	I	II	III	IV



(a) II a): PEG₂₁₋₂₄-Silan (1,5 g); 340 nm

(b) IV a): PEG₂₁₋₂₄-Silan (1,5 g); 400 nm

Abbildung 4.6.: SNP bei pH 11; F_R Variante II a) (a) und IV a) (b) im Vergleich.

sind die Partikel aus II a) und IV a) im Vergleich gezeigt. In Abbildung 4.7 auf Seite 66 sind die Partikel aus II b) und IV b) zu erkennen sowie die aus ihnen bestehenden größeren Agglomerate. Da die Partikel aus der Variante **IV** gleichmäßiger erscheinen und weniger stark agglomeriert sind wurden für die weiteren Versuche diese Volumenströme verwendet.

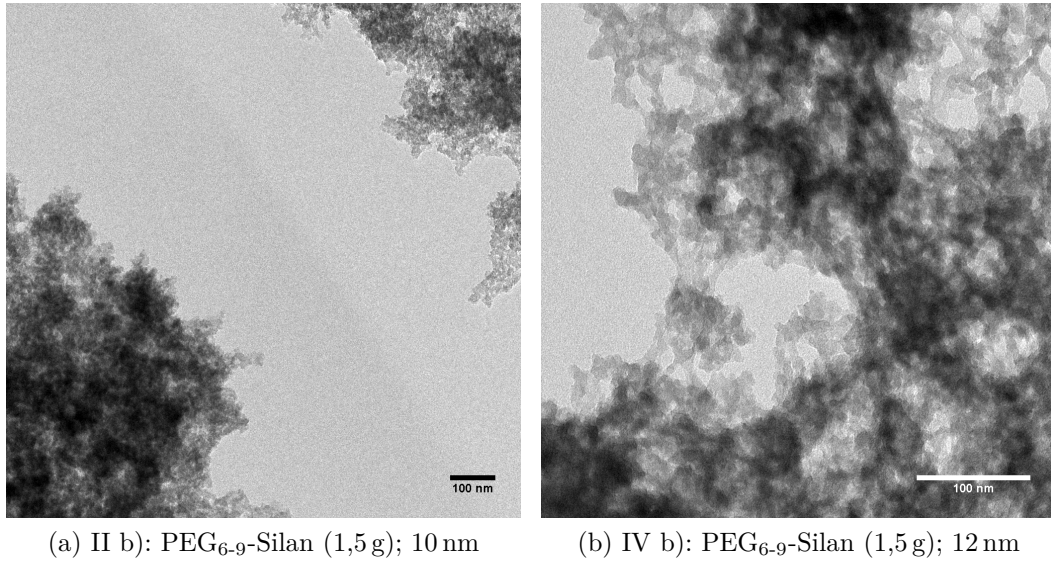


Abbildung 4.7.: SNP bei pH 11; F_R Variante II b) (a) und IV b) (b) im Vergleich.

4.4. Einfluss der eingesetzten PEG-Silan-Menge

Nicht nur die Dauer des Wachstums hat einen Einfluss auf die Partikelgröße sondern auch die Menge an eingesetztem PEG-Silan. Mit zunehmender Konzentration an PEG-Silan wird der bereits durch den basischen pH-Wert verlangsamte Wachstumsprozess schneller gestoppt, da mehr PEG-Silan-Moleküle zur Verfügung stehen um mit den reaktionsfähigen $-O^-$ -Gruppen zu reagieren. Es ist zu erwarten, dass sich mit zunehmender PEG-Silan-Menge kleinere Partikel bilden.

Es wurden die entsprechenden Volumenströme aus Tabelle 4.3 auf Seite 65 IV verwendet und es wurden 15 ml Lösung aufgefangen, bei einsetzender Trübung (nach 6 min) mit NaOH auf pH=11 eingestellt und auf drei Gefäße aufgeteilt. Drei verschiedene Mengen an PEG₂₁₋₂₄-Silan wurden zugegeben:

- a) 0,6 g
- b) 1,5 g

c) 3,0 g

In Abbildung 4.8 auf Seite 68 sind die Ergebnisse der unterschiedlichen Zugaben an PEG-Silan zu sehen. Es zeigt sich, dass mit abnehmender Menge an PEG-Silan die Größe der Silicananopartikel wie erwartet zunimmt. In der Abbildung ist ebenfalls zu sehen, dass die Partikel keine reine sphärische Struktur besitzen sondern Ausstülpungen aufweisen (siehe Abbildung 4.8 auf Seite 68 (d)). Dies deutet auf Agglomerationsprozesse kleinerer Primärpartikel hin.

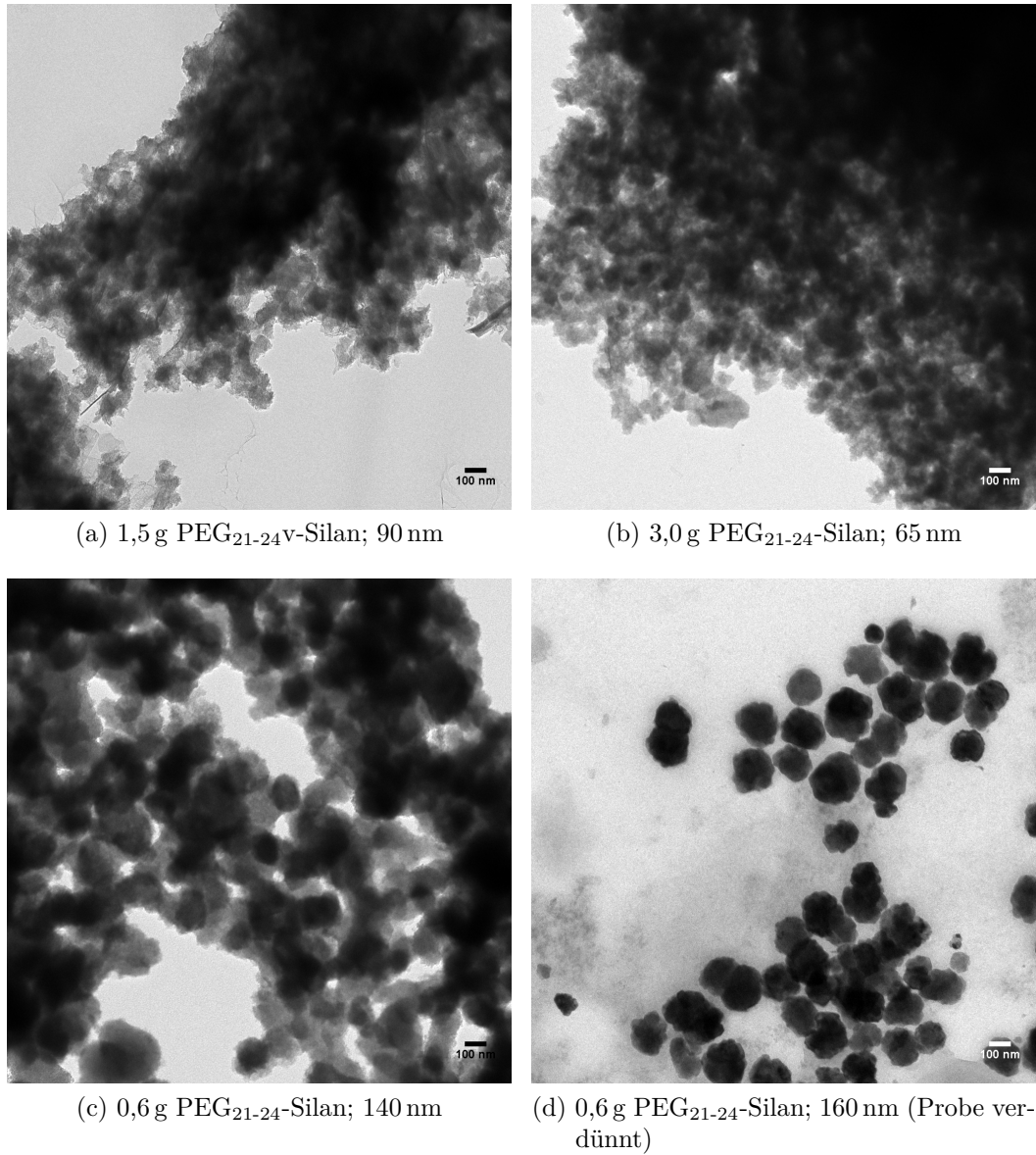


Abbildung 4.8.: PEG₂₁₋₂₄-Silan stabilisierte SNP bei pH 11 mit unterschiedlicher PEG-Silan-Menge.

4.5. Einfluss der PEG-Silan-Zugabe mit und ohne zusätzlichem Mischer

Die Silicananopartikel (z.B. in Abbildung 4.8 auf Seite 68 (d)) wiesen keine rein sphärische Struktur auf. Wahrscheinlich wurde ihr Wachstum nicht ausreichend gleichmäßig schnell gestoppt um eine runde Struktur zu bilden. Ihre Einheitlichkeit deutet darauf hin, dass auch größere Partikel noch mit anderen Partikeln weiter reagieren. Um das Wachstum der SNPs gleichmäßig schnell zu stoppen wurde getestet ob die Zugabe des stabilisierenden PEG-Silans durch einen weiteren Mischer einen Einfluss hat. Der Einsatz eines Mixers bei der Zugabe des PEG-Silans vermeidet die Bildung von lokalen Konzentrationsminima und -maxima und sollte somit zu einem gleichmäßigeren Wachstum bzw. Stoppen der Wachstumsreaktion führen. Hierfür wurde das PEG₂₁₋₂₄-Silan jeweils einmal mit und ohne Mischer zur Reaktionslösung gegeben. Es wurde der Raupenmischer „CPMM R600“ wegen seiner guten Durchmischungseigenschaften verwendet. Die Zugabe des PEG-Silans durch den Mischer erfolgte über Spritzenpumpen (IMM-Eigenbau).

Verwendet wurden die Parameter der Volumenströme aus Tabelle 4.3 auf Seite 65 **IV**. Es wurden 40 ml Lösung aufgefangen, bei einsetzender Trübung (nach 6 min) mit NaOH auf $pH = 11$ eingestellt und auf acht Gefäße aufgeteilt.

Unterschiedliche Mengen (0,6 g („**I**“) und 1,5 g („**II**“)) an PEG₂₁₋₂₄-Silan wurden in 5 ml Wasser gelöst und mit einem Raupenmischer („**mit**“) (CPMM R600) (Flussrate $F_R = 10 \frac{ml}{min}$) und ohne einen weiteren Mikromischer („**ohne**“) zugegeben.

a) I_{mit}: 0,6 g PEG₂₁₋₂₄-Silan

- b) I_{ohne}: 0,6 g PEG₂₁₋₂₄-Silan
- c) II_{mit}: 1,5 g PEG₂₁₋₂₄-Silan
- d) II_{ohne}: 1,5 g PEG₂₁₋₂₄-Silan

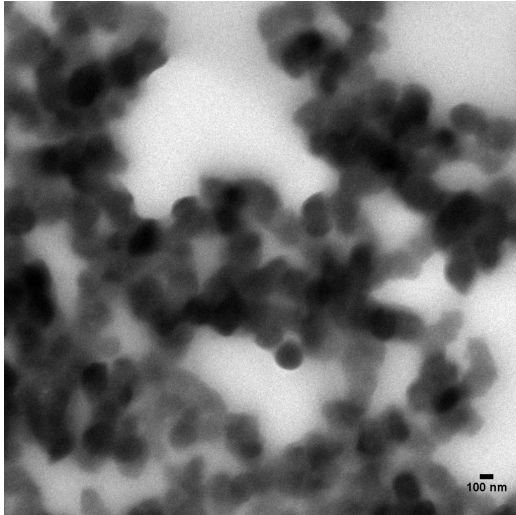
In Abbildung 4.9 auf Seite 71 ist der Unterschied der Silicananopartikel-Form zu erkennen. Während die Partikel mit zusätzlichem Mischer-Einsatz (a) und (c) eine klar sphärische Form aufweisen, zeigen die Partikel, denen das PEG-Silan ohne zusätzlichen Mischer zugegeben wurde, (b) und (d) eher eine Form mit Ausstülpungen. Man kann außerdem erkennen, dass der Einsatz des zusätzlichen Mikromischers keinen Einfluss auf die Größe der erhaltenen Partikel hat. Die erhaltenen Partikel „mit“ und „ohne“ Mischer weisen eine ähnliche Größe auf (210 bzw. 200 nm und 90 bzw. 110 nm).

In Tabelle 4.4 auf Seite 73 sind zusammenfassend die jeweils zugegebene Menge an PEG-Silan, die entsprechende Stoffmenge und die aus der TEM-Messung erhaltenen Größen der Partikel dargestellt.

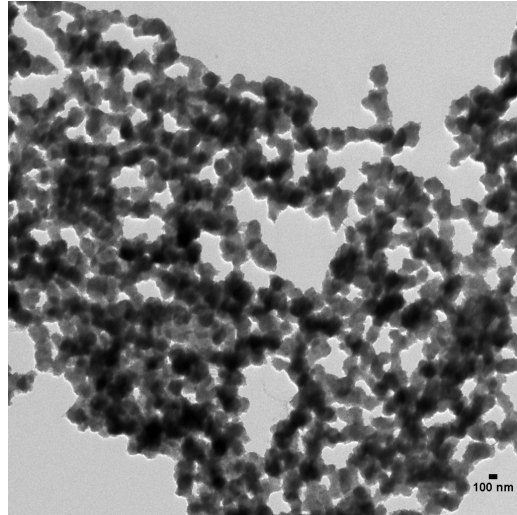
Man erkennt, dass sich – wie bereits erwähnt – mit zunehmender Menge an PEG-Silan kleinere Partikel bilden. Bei der Erhöhung der PEG₂₁₋₂₄-Silan-Menge von 0,6 g auf 1,5 g verringert sich der Partikeldurchmesser von 210 nm auf 90 nm. Unter Verwendung des PEG₆₋₉-Silans sinkt der Durchmesser der erhaltenen Nanopartikel von 10 nm auf 7 nm.

Des weiteren fällt auf, dass bei Verwendung des kleineren PEG-Silans kleinere Partikel stabilisiert werden. Das PEG₆₋₉-Silan ist also in der Lage größere Oberflächen zu stabilisieren als das PEG₂₁₋₂₄-Silan.

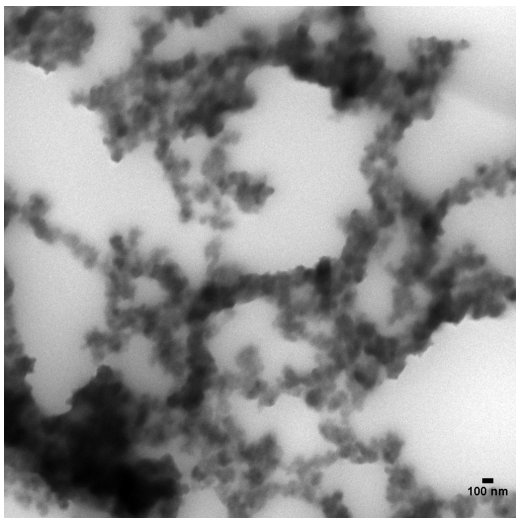
Bei dem Einsatz gleicher Mengen der beiden PEG-Silane enthalten 0,6 g bzw. 1,2 g PEG₆₋₉-Silan im Vergleich eine größere Stoffmenge. Die erhöhte Anzahl an Molekülen in der Lösung befähigt das PEG₆₋₉-Silan eine größere Oberflä-



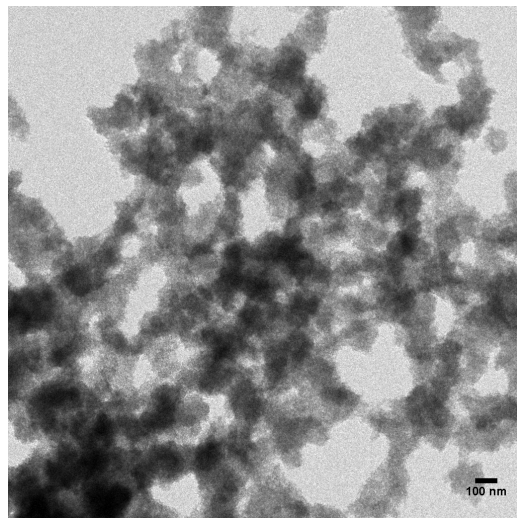
(a) mit Mischer; 0,6 g PEG₂₁₋₂₄-Silan, „I_{mit}“; 210 nm



(b) ohne Mischer; 0,6 g PEG₂₁₋₂₄-Silan, „I_{ohne}“; 200 nm



(c) mit Mischer; 1,5 g PEG₂₁₋₂₄-Silan, „II_{mit}“; 90 nm



(d) ohne Mischer; 1,5 g PEG₂₁₋₂₄-Silan, „II_{ohne}“; 110 nm

Abbildung 4.9.: stabilisierte SNP im Vergleich: Zugabe von PEG₂₁₋₂₄-Silan mit und ohne Mikromischer.

che zu besetzen und damit auch zu stabilisieren. Die Stabilisierung größerer Oberflächen führt zur Bildung kleinerer Partikel.

Man erkennt aber auch, dass ähnliche Stoffmengen von PEG₂₁₋₂₄-Silan und PEG₆₋₉-Silan nicht zu gleich großen Partikeln führt. 1,5 g PEG₂₁₋₂₄-Silan entsprechen $9,64 \cdot 10^{-4}$ mol und 0,6 g PEG₆₋₉-Silan $1,12 \cdot 10^{-3}$ mol. Trotzdem erhält man beim Einsatz des größeren PEG-Silans Partikel mit einem Durchmesser von 90 nm und bei Verwendung des kleineren PEG-Silans Partikel der Größe 10 nm.

Aus den in Abschnitt 4.7 auf Seite 84 berechneten Partikelkonzentrationen für die Fälle **b) 10 nm-Partikel** und **c) 90 nm-Partikel** lässt sich die stabilisierte Gesamtoberfläche berechnen (Gleichung (4.1) – (4.3)):

$$A_O = 4\pi r^2 = \pi d^2 \quad (4.1)$$

$$A_{O,b} = \pi \cdot (10 \text{ nm})^2 = 3,142 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \quad (4.2)$$

$$A_{O,c} = \pi \cdot (90 \text{ nm})^2 = 2,555 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 \quad (4.3)$$

Durch Multiplikation der Oberfläche mit der Partikelanzahl aus einem Milliliter Probe ergeben sich die stabilisierten Gesamtoberflächen je 1 ml Probe (Gleichung (4.4) – (4.6)):

$$A_{O,ges} = N_{SNP,ges} \cdot A_O \quad (4.4)$$

$$A_{O,ges,b} = 5,21 \cdot 10^{16} \cdot 3,142 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 = 16,37 \text{ m}^2 \quad (4.5)$$

Tabelle 4.4.: Vergleich der erhaltenen Partikelgrößen (TEM-Messung) in Abhängigkeit des eingesetzten PEG-Silans.

PEG-Silan	Menge PEG-Silan m in g	Partikelgröße d in nm		Stoffmenge n in mol
		mit Mischer	ohne Mischer	
PEG₂₁₋₂₄	0,6	210	200	$3,86 \cdot 10^{-4}$
PEG₂₁₋₂₄	1,5	90	110	$9,64 \cdot 10^{-4}$
PEG₆₋₉	0,6	10	10	$1,12 \cdot 10^{-3}$
PEG₆₋₉	1,5	7	keine Auswertung möglich	$2,80 \cdot 10^{-3}$

$$A_{O,ges,c} = 7,15 \cdot 10^{13} \cdot 2,555 \cdot 10^{-14} m^2 = 1,83 m^2 \quad (4.6)$$

Das kürzere PEG-Silan stabilisiert also trotz einer ähnlichen Stoffmenge im Vergleich zum längeren PEG-Silan eine ≈ 9 -fach größere Oberfläche.

Eine mögliche Erklärung ist, dass das PEG₂₁₋₂₄-Silan wegen seiner größeren Größe, im Vergleich zum PEG₆₋₉-Silan langsamer durch die Lösung diffundiert und dadurch im direkten Vergleich später die Oberfläche der wachsenden Partikel erreicht. Diese haben daher mehr Zeit für die Kondensation bzw. das Wachstum.

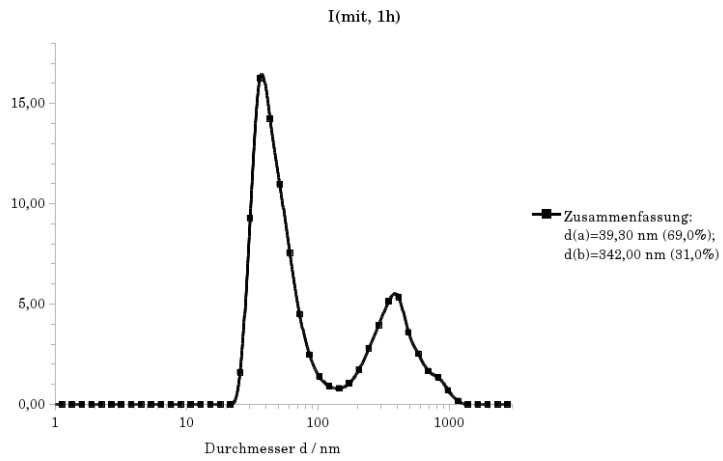
4.6. Stabilität der Nanopartikel

Um die Stabilität der SNP zu untersuchen wurde die Größe direkt nach der Synthese (vgl. Abschnitt 4.5 auf Seite 69) sowie zwei und vier Wochen später bestimmt. Es ist zu beachten, dass es sich bei den gemessenen Größen mittels einfacher dynamischer Lichtstreuung nur um Trends und nicht um reale Größen handelt, da die Werte, die für die Messung angegeben werden mussten, für die Partikeldichte mit $\rho = 2,2 \frac{g}{cm^3}$ ^[84] als jene reiner SiO₂-Partikel und die Dichte des Mediums als die reinen Wassers angenommen wurde. Tatsächlich unterscheidet sich sowohl die Dichte der Partikel wegen ihrer PEG-Hülle als auch die Dichte des Wassers wegen der gelösten Stoffe (Na⁺, SO₄²⁻, EtO⁻) von den angenommenen Idealwerten. Bei der Betrachtung der Messergebnisse aus der dynamischen Lichtstreuung wurde sich auf die Veränderung der Messwerte bzw. der Trends konzentriert und nicht auf die konkreten Messwerte. Im Gegensatz zum Transmissionselektronenmikroskop liefert die dynamische Lichtstreuung den hydrodynamischen Radius, weswegen eine Größenmessung durch beide Methoden unterschiedliche Partikelgrößen ergibt.

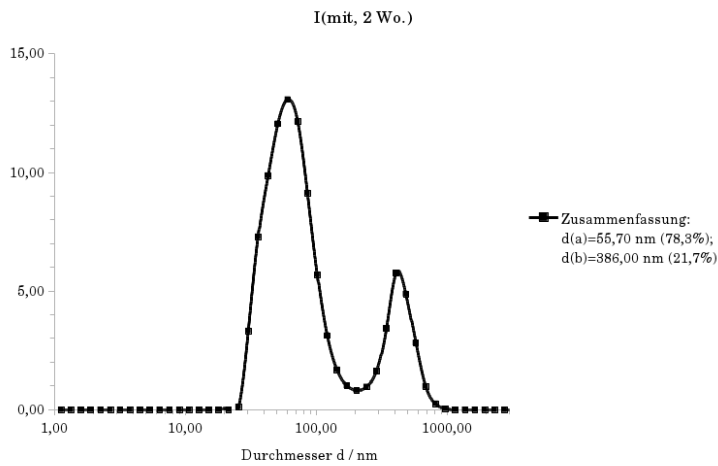
Die Ergebnisse aus den TEM-Messungen zeigen – gerade zu Beginn der Reaktion – eher die gebildeten (Primär-)Partikel und die DLS-Messungen den statistischen Prozess, also das weitere Wachstum der gebildeten Partikel.

In Abbildung 4.14 auf Seite 79 sind die Silicananopartikel aus Versuch I_{mit} (vgl. Abschnitt 4.5 auf Seite 69) nach 4 Wochen zu sehen. Sie liegen noch immer als einzelne freie sphärische Partikel vor, obwohl keine weiteren Schritte zur Aufreinigung, wie z.B. Abzentrifugieren oder Dialyse, vorgenommen wurden.

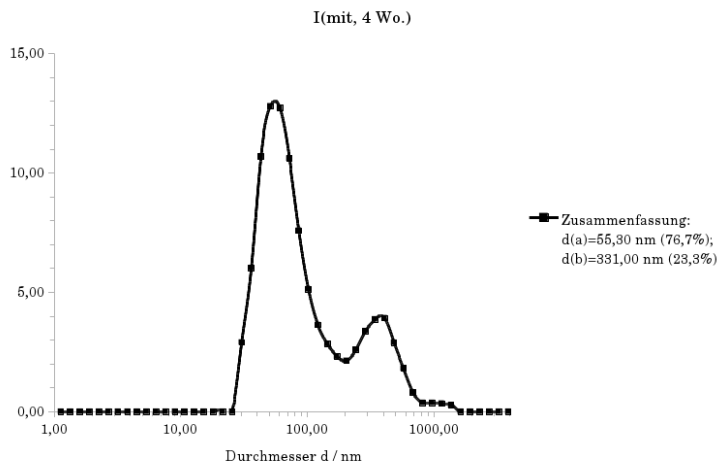
In Tabelle 4.5 auf Seite 79 und den dazugehörigen Abbildungen Abbildung 4.10 auf Seite 75, Abbildung 4.11 auf Seite 76, Abbildung 4.12 auf Seite 77 und Abbildung 4.13 auf Seite 78 ist zu erkennen, dass die gemessenen Partikelgrößen



(a) 1 h

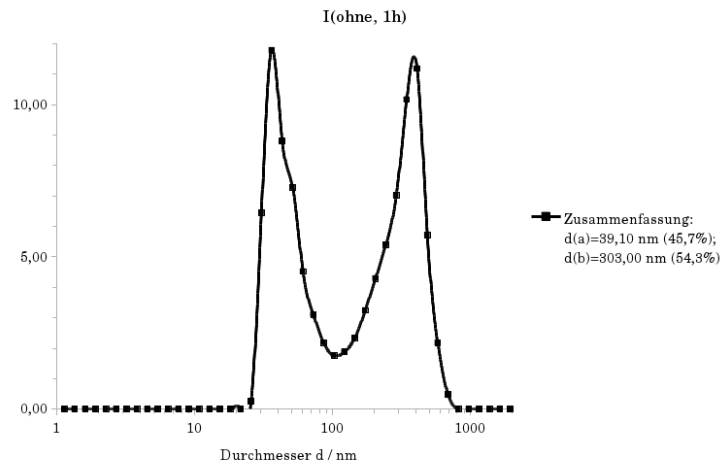


(b) 2 Wo.

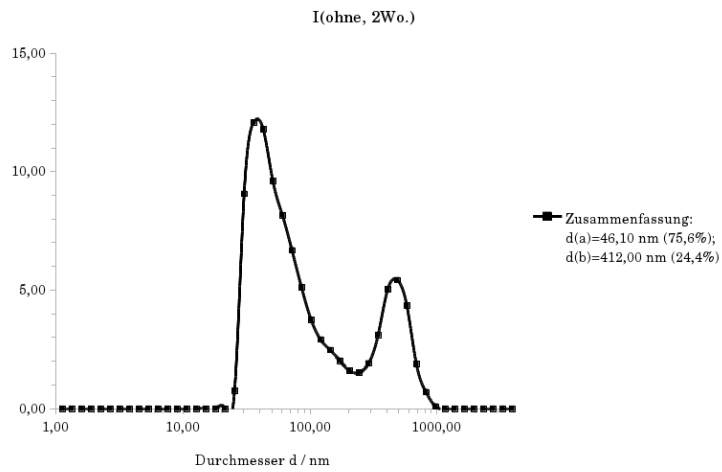


(c) 4 Wo.

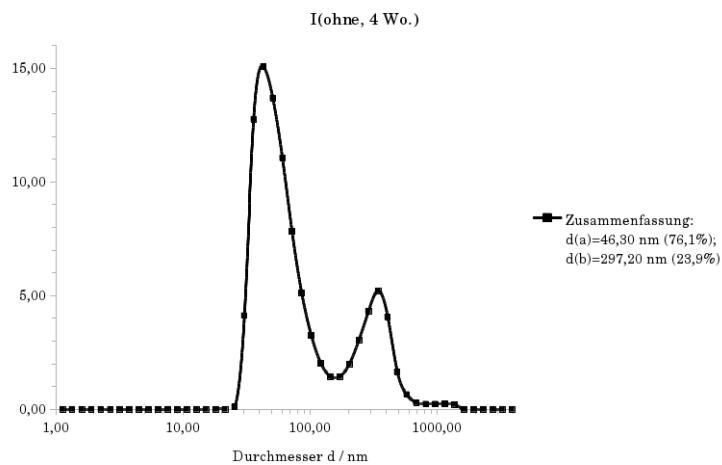
Abbildung 4.10.: Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei I_{mit} .



(a) 1 h

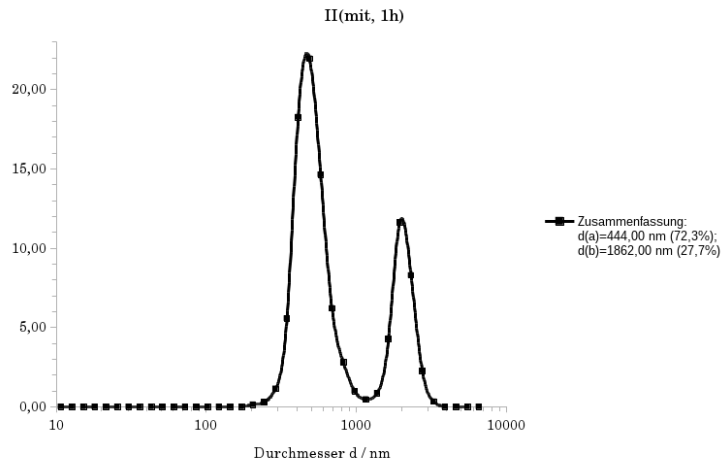


(b) 2 Wo.

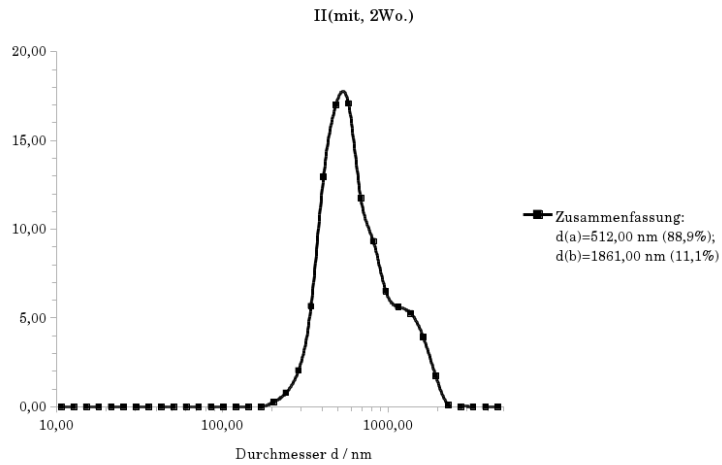


(c) 4 Wo.

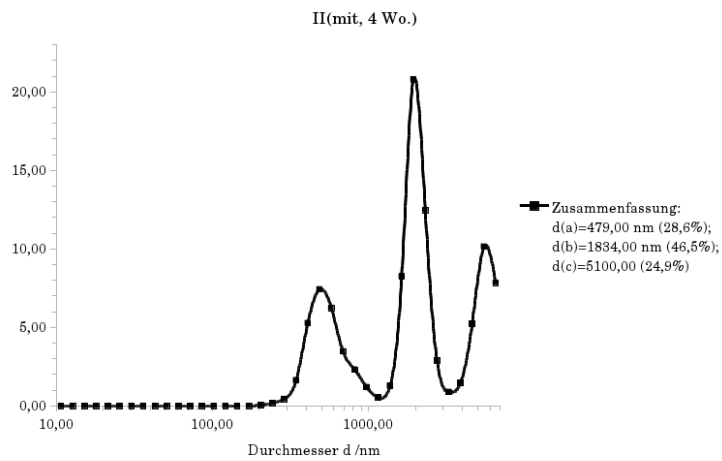
Abbildung 4.11.: Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei I_{ohne} .



(a) 1 h

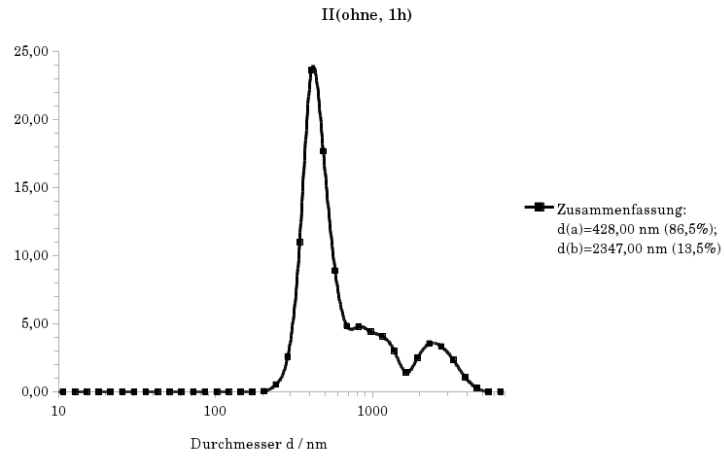


(b) 2 Wo.

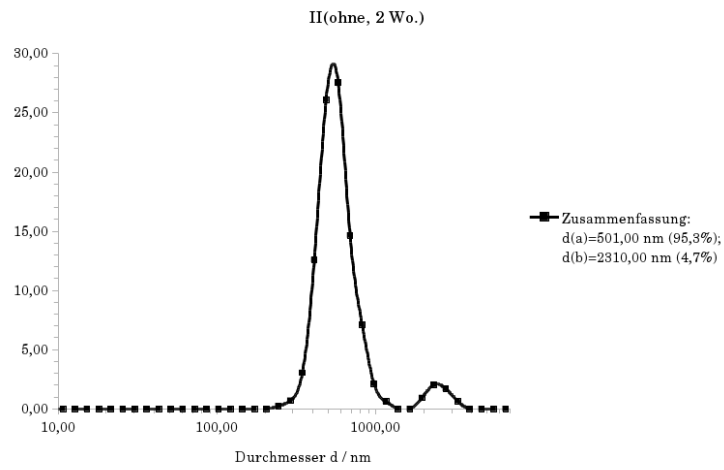


(c) 4 Wo.

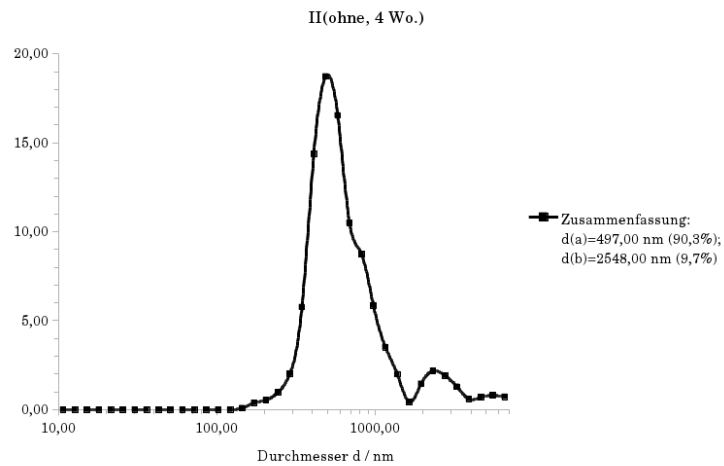
Abbildung 4.12.: Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei II_{mit}.



(a) 1 h



(b) 2 Wo.



(c) 4 Wo.

Abbildung 4.13.: Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei II_{ohne}.

Tabelle 4.5.: DLS-Messung der SNP-Größe im Vergleich nach 1 h, 2 Wochen und 4 Wochen. Zugabe von PEG₂₁₋₂₄-Silan, I: 0,6 g, II: 1,5 g.

Probe	d in nm	gemessen nach
I_{mit}	139,2	1 h
	143,4	2 Wochen
	125,6	4 Wochen
I_{ohne}	179,4	1 h
	151,9	2 Wochen
	115,1	4 Wochen
II_{mit}	985,3	1 h
	623,6	2 Wochen
	2369,0	4 Wochen
II_{ohne}	685,3	1 h
	530,8	2 Wochen
	617,5	4 Wochen

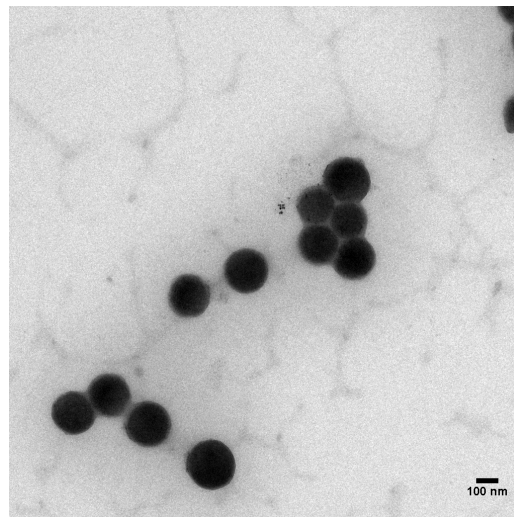


Abbildung 4.14.: „I_{mit}“; (0,6 g PEG₂₁₋₂₄-Silan mit Mischer zugegeben) nach vier Wochen; 210 nm.

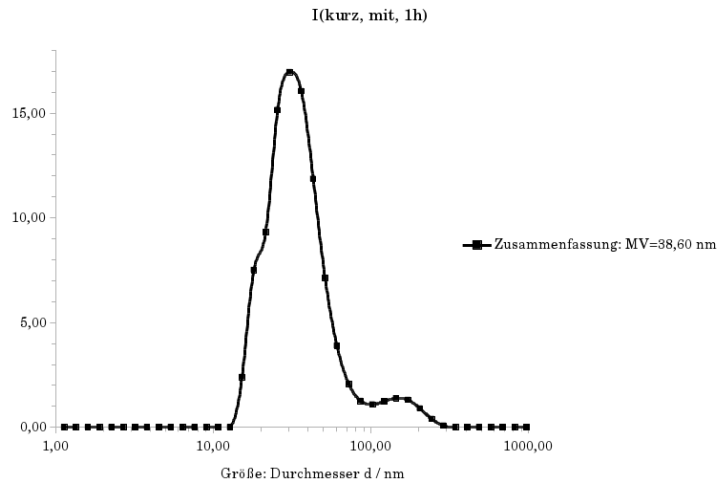
ßen über vier Wochen weitestgehend konstant bleiben. Auch eine zunehmende Aggregation über den Zeitraum ist nicht zu erkennen, weshalb von stabilen Silicananopartikeln ausgegangen werden kann.

Zum Vergleich wurde der Versuch aus Abschnitt 4.5 auf Seite 69 mit zusätzlichem Mikromischer auch noch mit dem kürzeren PEG₆₋₉-Silan durchgeführt um die Stabilität der kleinen SNP mit einer Größe um $d = 10 \text{ nm}$ zu untersuchen.

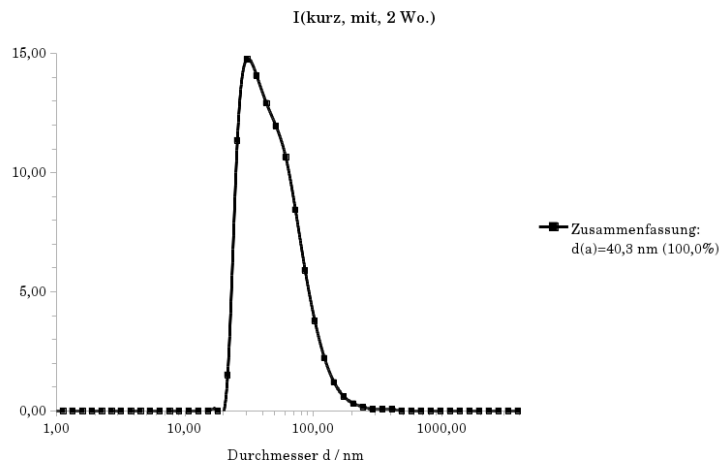
Auch hier sind in Tabelle 4.6 auf Seite 83 so wie in Abbildung 4.15 auf Seite 81 und Abbildung 4.16 auf Seite 82 keine Veränderungen in der Größe der kleinen Partikel zu erkennen. Bei den kleinen Silicananopartikeln mit einer Größe von $d = 10 \text{ nm}$ kann ebenfalls von in Lösung stabil vorliegenden Partikeln ausgegangen werden. Die in Abbildung 4.17 auf Seite 83 gezeigten SNP liegen zum Teil als zusammengelagerte Partikel vor. Wahrscheinlich lagerten sie sich beim Verdunsten des Lösungsmittels auf dem TEM-Grid zusammen.

Bei beiden Versuchen, sowohl mit dem längeren als auch mit dem kürzeren PEG-Silan ist in den DLS-Messungen zwar eine Konstanz der jeweiligen Partikelgrößen über vier Wochen zu erkennen, aber auch eine breite Verteilung. Diese spricht dafür, dass die eingesetzten PEG-Silane nicht in der Lage waren die gebildeten Partikel komplett zu stabilisieren. Die Partikel konnten an den nicht belegten reaktiven Stellen weiter wachsen und/oder größere Agglomerate bilden. Diese Agglomerate sind allerdings auch über den untersuchten Zeitraum von vier Wochen stabil geblieben.

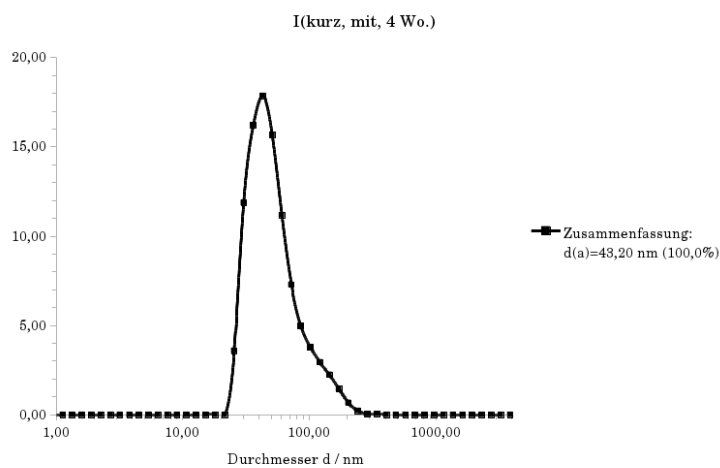
Da sich bei der Zugabe der PEG-Silane die Lösung instantan trübte, scheint der Agglomerationsprozess in der wässrigen Lösung durch das PEG-Silan induziert zu werden.



(a) 1 h

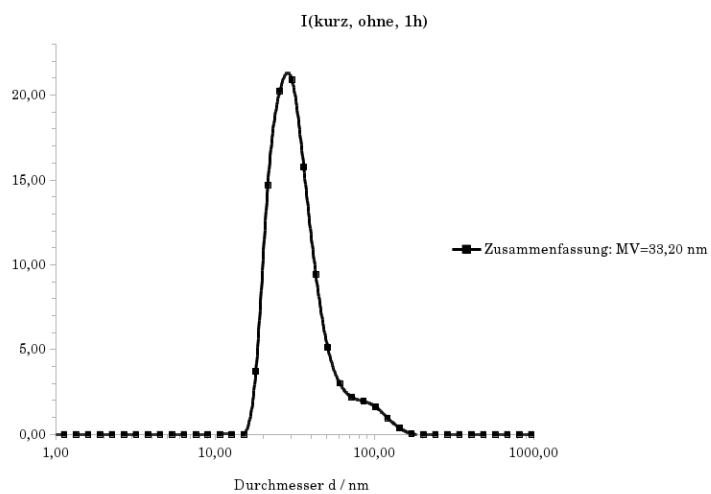


(b) 2 Wo.

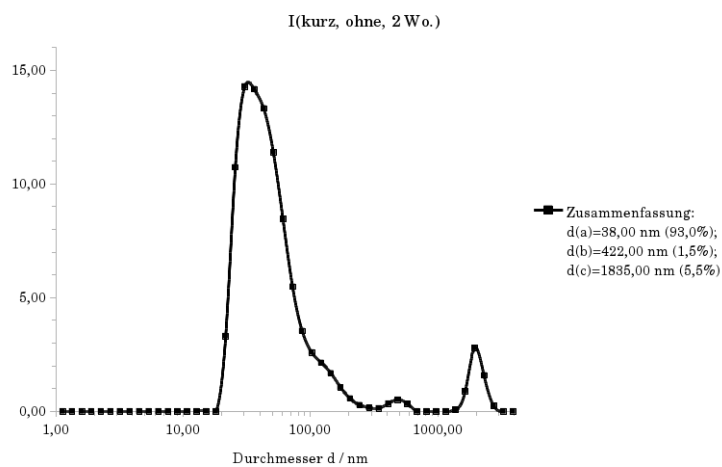


(c) 4 Wo.

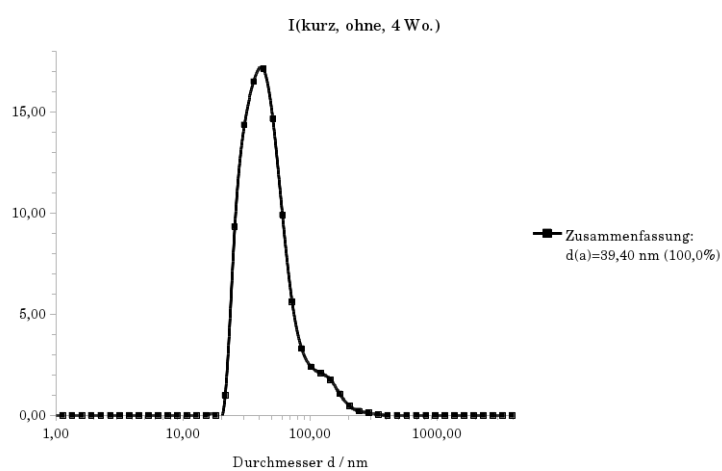
Abbildung 4.15.: Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei $I_{\text{kurz, mit}}$.



(a) 1 h



(b) 2 Wo.



(c) 4 Wo.

Abbildung 4.16.: Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei $I_{\text{kurz, ohne}}$.

Tabelle 4.6.: DLS-Messung der „kleinen“ SNP-Größe im Vergleich nach 1 h, 2 Wochen und 4 Wochen. Zugabe von 0,6 g PEG₆₋₉-Silan.

Probe	d in nm	gemessen nach
I_{kurz, mit}	32,71	1 h
	45,47	2 Wochen
	48,96	4 Wochen
I_{kurz, ohne}	30,41	1 h
	49,53	2 Wochen
	43,14	4 Wochen

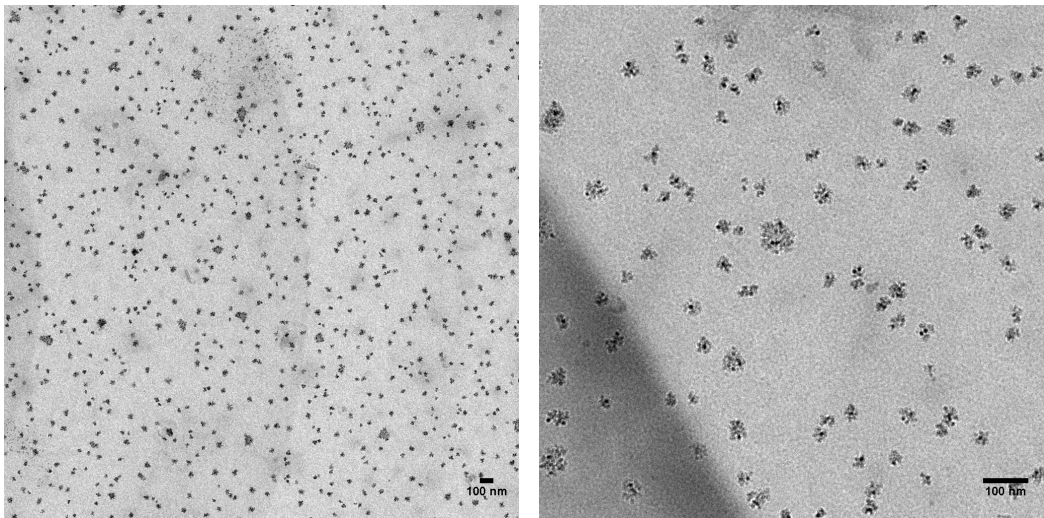


Abbildung 4.17.: „I_{kurz, mit}“; (0,6 g PEG₆₋₉-Silan mit Mischer zugegeben) nach vier Wochen; 10 nm-Partikeln.

4.7. Partikelkonzentration

Das Gesamtvolumen an Reaktionslösung, welches nach dem Trennschichtmischer gesammelt wurde, beträgt $V_{ges} = 40 \text{ ml}$. Bei einem Gesamtvolumenstrom von $F_{R, ges} = 6,3 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ergibt sich eine Sammeldauer von

$$t_{\text{sammel}} = \frac{V_{ges}}{F_{R, ges}} = \frac{40 \text{ ml}}{6,3 \frac{\text{ml}}{\text{min}}} = 6,35 \text{ min.} \quad (4.7)$$

Für diese Zeit ergibt sich mit einem Volumenstrom von $F_{R, Silikat} = 1,1 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ ein Volumen an Natriummetasilikatlösung von

$$V_{ges, Silikat} = t_{\text{sammel}} \cdot F_{R, Silikat} = 6,35 \text{ min} \cdot 1,1 \frac{\text{ml}}{\text{min}} = 6,985 \text{ ml.} \quad (4.8)$$

Da dieses Gesamtvolumen auf acht Proben verteilt wurde, enthält jede Probe das Volumen

$$V_{Silikat} = \frac{V_{ges, Silikat}}{8} = \frac{6,985 \text{ ml}}{8} = 0,873 \text{ ml} \quad (4.9)$$

an Silikatlösung.

Bei einer molaren Masse der in den Silicananopartikel verbauten SiO_2 -Einheiten von $M_{\text{SiO}_2} = 60,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und einer Konzentration der Silikatlösung von $c_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = c_{\text{SiO}_2}$ berechnet sich die in jeder Probe enthaltene maximale Masse (bei einem angenommenen Umsatz von 100 %) an SiO_2 -Partikeln zu

$$m_{\text{SiO}_2} = (M \cdot c)_{\text{SiO}_2} \cdot V_{\text{Silikat}} = 60,1 \frac{\text{g}}{\text{l}} \cdot 0,000873 \text{ l} = 0,052 \text{ g.} \quad (4.10)$$

Dies ergibt, unter Berücksichtigung der Verdünnung, eine maximale Konzen-

tration von 0,46 wt% :

$$V_{ges, Probe} = V_{Probe} + V_{NaOH} + V_{PEG-Silan} = 5,0 \text{ ml} + 1,3 \text{ ml} + 5,0 \text{ ml} = 11,3 \text{ ml} \quad (4.11)$$

Bei einer angenommenen Dichte der Lösung von $\rho_{Lösung} = 1 \frac{g}{l}$ also $m_{ges, Probe} = \rho_{Lösung} \cdot V_{ges, Probe} = 11,3 \text{ g}$ ergibt sich

$$\frac{m_{SiO_2}}{m_{ges, Probe}} \cdot 100 = \frac{0,052 \text{ g}}{11,3 \text{ g}} \cdot 100 = 0,46 \text{ wt\%}. \quad (4.12)$$

Bei einem Umsatz von 100 % des Natriummetasilikats zu Siliciumdioxid ergibt sich eine maximale Konzentration von $c_{Na_2SiO_3} = 1 \frac{mol}{l} = c_{SiO_2}$ und somit bei einer molaren Masse von $M_{SiO_2} = 60,1 \frac{g}{mol}$ eine Masse von $m_{SiO_2} = 6,01 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ pro Milliliter.

Die Dichte der Silicananopartikel ist $\rho_{SiO_2} = 2,2 \frac{g}{cm^3}$ [84]. Das Volumen, welches die SiO_2 -Partikel in einem Milliliter einnehmen, beträgt

$$V_{SiO_2/ml} = \frac{m_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} = \frac{6,01 \cdot 10^{-2} \text{ g}}{2,2 \frac{g}{cm^3}} = 2,73 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3. \quad (4.13)$$

Die Größe der Nanopartikel liegt bei a) $d_a = 210 \text{ nm}$, also bei einem Radius von $r_a = 105 \text{ nm}$, bei b) $d_b = 10 \text{ nm}$ mit einem Radius von $r_b = 5 \text{ nm}$ und bei c) $d_c = 90 \text{ nm}$ mit einem Radius von $r_c = 45 \text{ nm}$.

Das Volumen eines einzelnen Silicananopartikels errechnet sich bei sphärischen Partikeln zu:

$$V_{SNP,a} = \frac{4}{3}\pi r^3 = 4,85 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \quad (4.14)$$

Tabelle 4.7.: Übersichtswerte für PEG₂₁₋₂₄-Silan.

Menge PEG-Silan m in g	Partikelgröße d in nm	Stoffmenge n in mol
0,6	210	$3,86 \cdot 10^{-4}$
1,5	90	$9,64 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4.8.: Verhältnis von eingesetzter Masse, Partikelanzahl und Stabilisierter Oberfläche von PEG₂₁₋₂₄-Silan.

Menge m in g	Verhältnis m	A_O in m^2	Skalierung A_O	Skalierung N	Skalierung Gesamt- oberfläche ($A_O \cdot N$)
0,6	1	$1,38 \cdot 10^{-13}$	5,41	1	1
1,5	2,5	$2,55 \cdot 10^{-14}$	1	12,7	2,3

$$V_{SNP,b} = \frac{4}{3}\pi r^3 = 5,24 \cdot 10^{-19} cm^3. \quad (4.15)$$

$$V_{SNP,c} = \frac{4}{3}\pi r^3 = 3,82 \cdot 10^{-16} cm^3. \quad (4.16)$$

Hieraus erhält man die Anzahl der Partikel im Volumen:

$$N_{SNP,a} = \frac{V_{SiO_2/ml}}{V_{SNP,a}} = 5,63 \cdot 10^{12} \quad (4.17)$$

$$N_{SNP,b} = \frac{V_{SiO_2/ml}}{V_{SNP,b}} = 5,21 \cdot 10^{16}. \quad (4.18)$$

$$N_{SNP,c} = \frac{V_{SiO_2/ml}}{V_{SNP,c}} = 7,15 \cdot 10^{13}. \quad (4.19)$$

In einem Milliliter Probe sind $5,63 \cdot 10^{12}$ Partikel der Größe $d_a = 210 nm$, $5,21 \cdot 10^{16}$ Partikel der Größe $d_b = 10 nm$ und $7,15 \cdot 10^{13}$ Partikel der Größe $d_c = 90 nm$ enthalten.

Aus Tabelle 4.8 lässt sich erkennen, dass die Masse des verwendeten PEG₂₁₋₂₄-

Silans mit der stabilisierten Gesamtoberfläche der Nanopartikel im gleichen Verhältnis skaliert (1 : 2,3 und 1 : 2,5). Das Verhältnis des eingesetzten PEG₂₁₋₂₄-Silans entspricht also dem Verhältnis der stabilisierten Oberfläche. Es wurde von einem Umsatz von 100% ausgegangen.

4.8. PEG-Silan-Bindung an Partikeloberfläche

Um eine Aussage über die Bindung des PEG-Silans an die SNP-Oberfläche treffen zu können, wurde eine Probe verdünnt, für 24 Stunden stehen gelassen und dann im TEM vermessen.

Nach der Theorie erwartet man bei kovalent gebundenen PEG-Silanen keine Unterschiede zwischen verdünnter und unverdünnter Probe. Sollten die PEG-Silan-Moleküle nicht kovalent gebunden sondern adsorbiert sein, so erwartet man Unterschiede in der Größe bei verdünnter und unverdünnter Probe. In der verdünnten Probe würden sich einige der nicht kovalent gebundenen PEG-Silan-Moleküle lösen und von der Oberfläche weg diffundieren, um die entstandenen Konzentrationsunterschiede in der Lösung auszugleichen. Dies hätte zur Folge, dass reaktive Gruppen an den jetzt nicht mehr belegten Oberflächen der Partikel miteinander reagieren könnten und es käme zu Wachstums-/Agglomerationsprozessen in der Probe. Hierdurch würden die Partikel in der verdünnten Probe wesentlich größer sein als in der unverdünnten Probe.

In Abbildung 4.18 auf Seite 89 ist in Bild (a) die unverdünnte und in Bild (b) die verdünnte Probe gezeigt. Man erkennt bei beiden Proben Partikel, die mit (a)=150 nm und (b)=160 nm eine ähnliche Größe aufweisen. Da keine Größenänderung der Partikel über 24 Stunden bei verdünnter und unverdünnter Probe zu erkennen ist, kann von kovalent gebundenen PEG-Silanen ausgegangen werden.

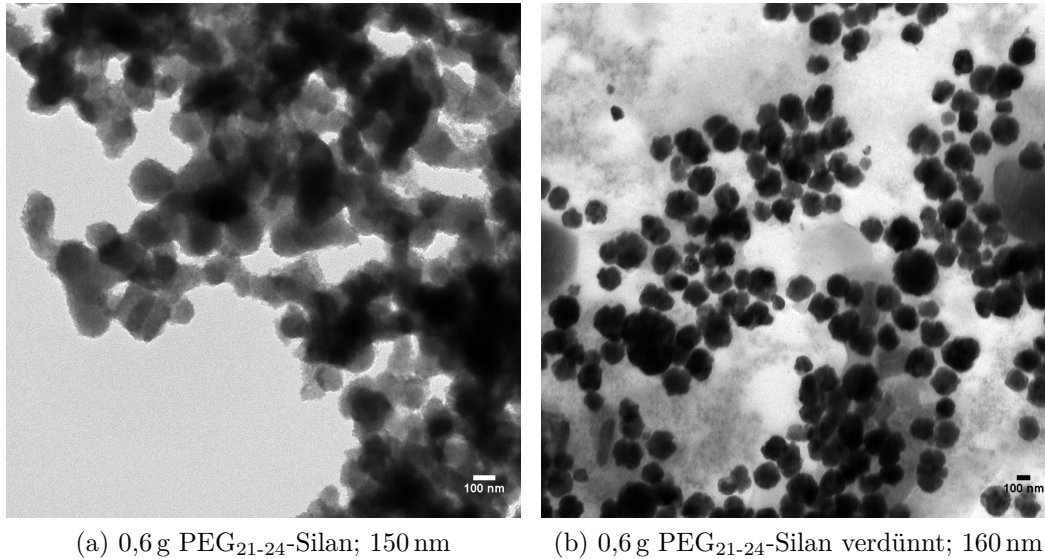


Abbildung 4.18.: PEG₂₁₋₂₄-Silan (0,6 g) stabilisierte SNP bei pH 11. Im Vergleich: unverdünnt (a) und verdünnt (b).

4.9. Vergleich zu bestehenden Methoden

Im Vergleich zu der Batch-Synthese nach Stöber ^[27] ist zum Erreichen einer ähnlichen Silicananopartikelgröße keine Temperaturerhöhung über die Raumtemperatur hinaus notwendig und auch die Reaktionszeiten sind verkürzt. Dies macht den Gesamtprozess einfacher zu kontrollieren, da auf eine Temperaturüberwachung verzichtet werden kann. Durch die bessere Durchmischung als unter Rühren im Batch, kann eine höhere Homogenität des Reaktionsgemisches erreicht werden. In Abbildung 4.19 auf Seite 90 sind TEM-Bilder der auf beiden Wegen erhaltenen Partikel im Vergleich gezeigt.

Führt man den in dieser Arbeit beschriebenen Syntheseprozess der Silicananopartikel unter den selben Bedingungen im Batch-Verfahren durch, so konnten keine einheitlichen Partikel mit ähnlicher Größe wie in der Synthese mit Mikromischer erhalten werden. Es bildeten sich Netzwerke aus und nur vereinzelt freie Partikel. In Abbildung 4.20 auf Seite 91 ist das Ergebnis der Reaktion

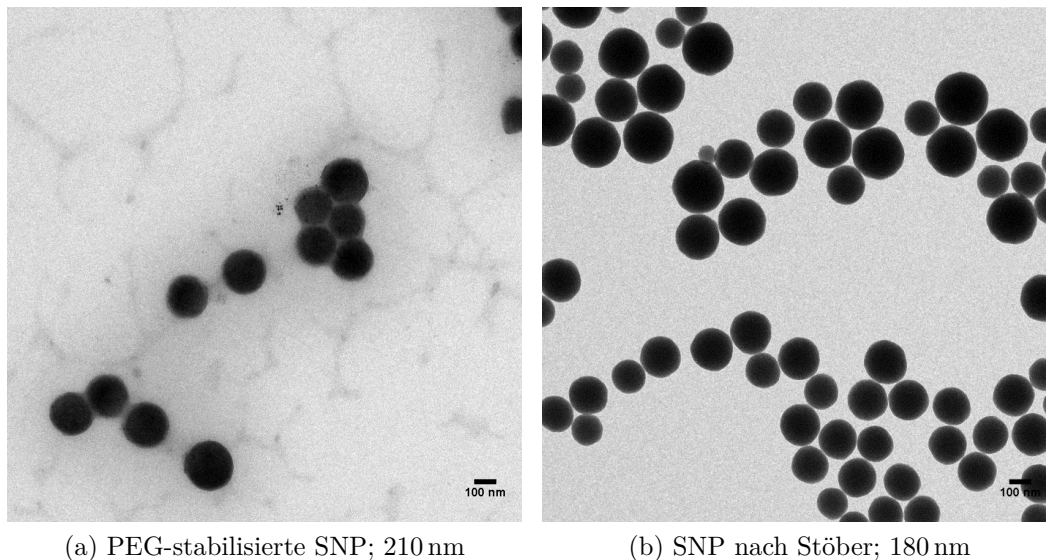


Abbildung 4.19.: Vergleich der in dieser Arbeit kontinuierlich hergestellten SNP (a) mit konventionellen Stöberpartikeln ähnlicher Größe (b).

von Natriummetasilikatlösung mit Schwefelsäure bei Raumtemperatur ohne Einsatz des Trennschichtmischers bei gleichem Vorgehen und der Zugabe von 0,6 g PEG₂₁₋₂₄-Silan als Stabilisator gezeigt. Dies entspricht dem Reaktionsverlauf der in Abbildung 4.19 (a) gezeigten Partikel. Die Unterschiede in Größe, Form und Art des Vorliegens sind deutlich zu erkennen.

Im Vergleich zu den bisher durchgeführten kontinuierlichen Synthesen unter Einsatz von Mikroreaktoren oder Mikromischern (vgl. Abschnitt 2.2.3 auf Seite 23), konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass bei Einsatz von Wasserglas und Schwefelsäure nicht ausschließlich der Weg über die Gelierung oder den Einsatz von Ionenaustauschern möglich ist um stabilisierte Partikel zu erhalten, sondern die Möglichkeit besteht unter Verwendung von Stabilisatoren – wie den PEG-Silanen – freie stabile Partikel zu erhalten.

Auch ist es möglich die Reaktion in einem einphasigen wässrigen System durchzuführen, wodurch die Begrenzung des Reaktionsraums bei Synthese-

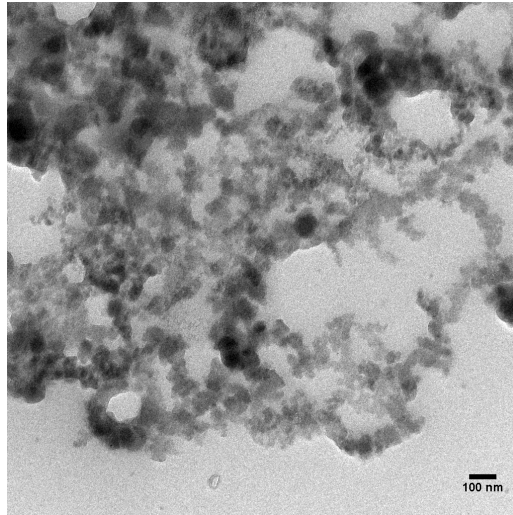


Abbildung 4.20.: Beispielergebnis der Reaktion im Batch unter den selben Bedingungen wie in der kontinuierlichen Synthese mit Mikromischer. Stabilisierung mit 0,6 g PEG₂₁₋₂₄-Silan.

wegen über Tropfen – seien sie durch eine Öl- oder Gasphase voneinander getrennt – nicht notwendig ist.

Im Vergleich mit der kontinuierlichen Stöbersynthese können Partikel ähnlicher Größe erhalten werden. Da der Hydrolyseschritt beim Einsatz von Wasserglas nicht relevant ist (es liegt nach dem Lösen in Wasser bereits hydrolysiert vor), fällt ein Reaktionsparameter weg, der sonst kontrolliert werden muss.

4.10. Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es mit Verwendung des Trennschichtmischers möglich ist, in die sehr schnelle und komplexe Kinetik der Reaktion von Natriummetasilikat und Schwefelsäure zu Silicananopartikeln einzugreifen und bis zu einem bestimmten Grad Kontrolle über dieses System zu erhalten. Die gewählte Art der Stabilisierung durch die PEG-Silane ist in der Lage – abhängig von gewähltem PEG-Silan und seiner Konzentration – einen gewissen Teil der entstehenden Partikel zu stabilisieren. Dieser Einfluss des stabilisierenden PEG-Silans zeigt sich in den TEM-Messungen, bei denen ein deutlicher Unterschied der Partikelgröße zu erkennen ist.

Allerdings zeigen die DLS-Messungen, dass die gewählten Mengen nie ausreichten, um die gesamte neu gebildete Oberfläche aller Partikel auf Einzelpartikelniveau zu stabilisieren. Dies führte zu Agglomerationsprozessen und somit zu einer breiten Größenverteilung. Die gebildeten Agglomerate erwiesen sich als stabil, so dass kein weiteres Größenwachstum bzw. keine weitere Agglomeration der einmal gebildeten Partikel/Agglomerate zu beobachten war. Die Verwendung des zweiten Mischers zur Zugabe des PEG-Silans hatte keine Auswirkung auf das Größenwachstum, sondern lediglich auf die Form der Partikel. Durch den Einsatz des zweiten Mischers wiesen sie eine gleichmäßigere sphärische Form auf, weswegen davon ausgegangen wird, dass er einen Einfluss auf den Agglomerationsprozess hat.

5. Zusammenfassung und Ausblick

5.1. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich Mikromischer vom Typ des Trennschichtmischers dazu eignen kontinuierlich Nanopartikel herzustellen. Der Trennschichtmischer konnte auf Basis eines bereits bestehenden Vorbilds erfolgreich weiterentwickelt und den Bedürfnissen der Silicananopartikelsynthese angepasst werden.

Der zuerst gewählte Düsendurchmesser von $D_1 = 100 \mu m$ stellte sich als ungeeignet heraus, da er – einmal durch Ablagerungen verstopft – nur schwierig mit einem Erodierdraht des Durchmessers $D = 70 \mu m$ mit ungenügender Steifigkeit wieder gereinigt werden konnte. Dieses Problem wurde durch die Erweiterung des Düsendurchmessers auf $D_2 = 120 \mu m$ behoben.

Die besten Ergebnisse in Hinsicht auf Silicananopartikel der Größen $d = 10 nm$, $d = 90 nm$ und $d = 210 nm$ konnten mit folgenden Volumenströmen der HPLC-Pumpen (P1-P4) bei einem Durchmesser $D_2 = 120 \mu m$ erreicht werden:

- P1 (Hüllstrom): $4,00 \frac{ml}{min}$

- **P2** ($\text{H}_2\text{SO}_{4,\text{aq}}$): $1,10 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$
- **P3** (Trennschicht): $0,10 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$
- **P4** ($\text{Na}_2\text{SiO}_{3,\text{aq}}$): $1,10 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$

Mit diesen Parametern wurden kontinuierlich reproduzierbar je nach Menge des verwendeten PEG₂₁₋₂₄-Silans Silicananopartikel der Größe $d = 210 \text{ nm}$ (bei Verwendung von 0,6 g) und $d = 90 \text{ nm}$ (mit 1,5 g) erhalten. Wurde das kürzerkettige PEG₆₋₉-Silan verwendet, so entstanden kleinere Silicananopartikel der Größe $d = 10 \text{ nm}$ (bei Einsatz von 0,6 g).

Durch Einsatz eines zweiten Mikromischers (CPMM 600) bei der Zugabe des PEG-Silans über eine Spritzenpumpe (IMM-Eigenbau, Volumenstrom $F_R = 10 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$) konnte die Form der Partikel verbessert werden und man erhielt sphärische Partikel.

Zu Vergleichszwecken wurden nach bekannter Vorschrift Stöber-Partikel gleicher Größe mit einem Durchmesser von $d = 180 \text{ nm}$ synthetisiert. Es zeigte sich, dass mit der hier entwickelten kontinuierlichen Synthese ähnlich gute Partikel im Hinblick auf eine sphärische Form und eine einfache Synthese in relativ kurzer Zeit hergestellt werden konnten. Im Vergleich zu der Synthesemethode nach Stöber konnte in dieser Arbeit ein System entwickelt werden, bei dem der Schritt der Hydrolyse zu vernachlässigen ist und sich auf die Kondensation konzentriert werden kann.

Ebenfalls ist der in dieser Arbeit entwickelte Weg der kontinuierlichen Silicananopartikelsynthese vergleichbar schnell und gut steuerbar wie die Synthese nach Stöber sowie ebenso tensidfrei. Die äußere Schicht aus kovalent gebundenen PEG-Silanen erhöht nicht nur die Stabilität der Silicananopartikel in wässriger Lösung und gegenüber Milieuveränderungen, sondern ermöglicht auch eine weitere Funktionalisierung.

Ein weiterer Vorteil der in dieser Arbeit entwickelten Synthese liegt in der Reaktionstemperatur: Hydrolyse, Reaktion der Silikat-Ionen zu Primärpartikeln und auch das weitere Wachstum laufen bei Raumtemperatur ab, sodass ein Heizprozess nicht notwendig ist. Hierdurch wird nicht nur Energie eingespart sondern es entfällt auch ein zu überwachender Prozessparameter (konstante Temperatur), wodurch der Produktionsprozess vereinfacht wird.

Die hier synthetisierten Silicananopartikel zeigten bereits ohne Aufreinigung eine gute Stabilität. In dieser Arbeit wurde das Hauptaugenmerk auf das Verhindern der Gelierung gelegt um stabile Partikel in Lösung zu erhalten, was gelang. Um eine vollständige kontinuierliche Synthese zu erhalten müssen noch weitere Schritte ergänzt werden.

Es zeigte sich aber auch, dass die Stabilisierung der neu gebildeten Oberfläche der Partikel nicht ausreichend durch die zugegebene Menge an PEG-Silan gegeben war. Es kam zur Agglomeration von Partikeln zu größeren Partikeln. Diese gebildeten Agglomerate erwiesen sich allerdings auch als stabil und wuchsen über den beobachteten Zeitraum von 4 Wochen nicht weiter an. Das PEG₆₋₉-Silan zeigte, dass es im Vergleich zum dem PEG₂₁₋₂₄-Silan in der Lage ist eine 9-fach größere Oberfläche zu stabilisieren.

Ein Nachteil der hier erarbeiteten Methode ist, dass es durch den Einsatz des hier verwendeten Mikromischers nicht einfach möglich ist, die Produktion der Nanopartikel durch Up-scaling zu erhöhen. Es besteht jedoch die Möglichkeit eine größere Anzahl an Mikromischern parallel zu verwenden und so über den Ansatz des Up-numberings den Output zu erhöhen, wobei Sorge zu tragen ist, dass die Eduktströme gleichmäßig auf alle Mikromischer verteilt werden.

5.2. Ausblick

Um die Synthese komplett kontinuierlich zu betreiben, muss noch eine Rückkopplungsschleife für die Einstellung des pH-Werts konzipiert werden, welche nach der gewünschten Verweildauer zum Größenwachstum in der Verweilschleife eingebaut werden muss. An dieser Stelle kann der pH-Wert über eine pH-Sonde bestimmt und die benötigte Menge an Natriumhydroxidlösung über einen weiteren Mischer zugegeben werden. Auch ein im Anschluss an die pH-Wert-Einstellung gekoppeltes System aus regelbaren Pumpen, die die Aufgabe der Stabilisatorzugabe übernehmen, kann in den Aufbau integriert werden. Somit würde man eine vollständig automatisierbare Produktionsstrecke für Silicananopartikel erhalten.

Bisher wurden die Parameter der Synthese bestimmt, welche zu Partikeln der Größe $d = 210 \text{ nm}$, $d = 90 \text{ nm}$ und $d = 10 \text{ nm}$ führten. Für die Zukunft ist es interessant, auch die Parameter für weitere Partikelgrößen zu bestimmen, um ein Portfolio an unterschiedlichen Partikelsynthesen anbieten zu können. Diese Größenvariation kann durch Anpassung des Mischerdesigns (Größe/Durchmesser der Zylinder, Durchmesser und Länge der Düse, ...), über die Veränderung der Flussraten oder eine Kombination aus beidem erfolgen. Auch die Auswahl des Stabilisators kann für die Größenvariation genutzt werden.

Bisher fand keine Aufreinigung der Partikel statt. Es muss für die Zukunft geklärt werden, wie intensiv diese Aufreinigung sein muss/soll und anschließend kann eine Methode in die kontinuierliche Synthese integriert werden (z.B. Filtration, Zentrifugation, Dialyse). Nach der Aufreinigung sollte ihr Effekt auf die Stabilität der Partikel untersucht werden.

Je nach Einsatzgebiet muss eine weiterführende Funktionalisierung erfolgen,

welche ebenfalls kontinuierlich ablaufen sollte und somit noch erarbeitet werden muss. Das hier verwendete PEG-Silan dient als Modellreagenz und kann je nach Bedarf und gewünschter Funktionalität variiert werden.

Um die Fragen der Agglomeration in Lösung genauer zu klären, müsste ein Cryo-TEM direkt im Anschluss an die Synthese durchgeführt werden. Durch ein erhöhtes Verständnis der ablaufenden Stabilisierungsmechanismen durch die PEG-Silane kann eine optimierte Lösung zur Vermeidung der Agglomeration in der Lösung erarbeitet werden.

Den Grad der nicht abreagierten Silizium-Spezies könnte man durch ein ^{29}Si -NMR klären. Da dies aber ein Feststoff-NMR sein müsste, können Folgereaktionen der Partikel beim Trocknen der Partikel wie Aggregation oder Nachvernetzungs-schritte nicht ausgeschlossen werden. Somit ist ein sinnvoller Einsatz dieser Analyse-methode hier fraglich.

6. Eingesetzte Chemikalien und Techniken

6.1. Chemikalien und Geräte

Bei den Experimenten (siehe Abschnitt 7.3 auf Seite 122) wurden folgende Chemikalien ohne weitere Aufreinigung direkt eingesetzt:

- Natriummetasilikat (Na_2SiO_3 , Sigma Aldrich, CAS: 6834-92-0)
- Schwefelsäure (H_2SO_4 , 95-98%, Sigma Aldrich, CAS: 7664-93-9)
- Natriumhydroxid (NaOH , pellets, Fisher Chemical, CAS: 1310-73-2)
- 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]dimethylethoxysilan (**PEG₂₁₋₂₄-Silan**, 21-24 PEO-Einheiten, ABCR, Artikel-Nr.: AB255005)
- 2-[Methoxy(polyethylenoxy)propyl]dimethylethoxysilan (**PEG₆₋₉-Silan**, 6-9 PEO-Einheiten, ABCR, Artikel-Nr.: AB256235)

Alle Lösungen wurden mit MilliQ[®]-Wasser (Merck Millipore) hergestellt.

Die verwendeten Chemikalienkonzentrationen sind in Tabelle 6.1 auf Seite 99 dargestellt.

Des Weiteren wurden folgende Geräte verwendet:

Tabelle 6.1.: Eingesetzte Chemikalienkonzentrationen.

Chemikalie	Formel	Konzentration
Natriummetasilikat	Na_2SiO_3	$1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (12,21 g in 100 ml H_2O)
Schwefelsäure	H_2SO_4	$1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (5,6 ml H_2SO_4 (konz.) in 100 ml H_2O)
Natronlauge	NaOH	$1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ (4,0 g NaOH in 100 ml H_2O)

- HPLC-Pumpen: Knauer Smartline Pump 100: 2x mit 10 ml- und 2x mit 50 ml-Pumpenköpfen
- Dreifachspritzenpumpe: IMM-Eigenbau
- Mikromischer: IMM-Eigenbau, 1x Trennschichtmischer und 1x Raupenmischer (CPMM R600)
- Dynamische Lichtstreuung: Microtrac NANO-flex (180° DLS)
- Transmissionselektronenmikroskop: TEM, Zeiss Libra[®] 120

6.2. Charakterisierung

6.2.1. Transmissionselektronenmikroskopie

Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist grundsätzlich aus den gleichen Baugruppen wie ein Lichtmikroskop aufgebaut. Die Strahlungsquelle ist anstatt einer Lichtquelle ein Elektronenstrahler und elektromagnetische Linsen ersetzen die optischen Linsen. Alle Bauteile befinden sich im Vakuum, damit die Elektronen nicht durch Stöße mit anderen Molekülen als denen des abzubildenden Objekts abgelenkt werden. Die Elektronen werden von einer Quelle aus Wolfram oder Lanthanhexaborid (LaB_6) in Richtung Anode beschleunigt. Diese Anode ist durchbohrt, so dass ein Elektronenstrahl entsteht. Es wird eine Beschleunigungsspannung von $\approx 60 - 200 \text{ kV}$ verwendet. In Abbildung 6.1 auf Seite 101 ist der allgemeine schematische Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops gezeigt.

In Abbildung 6.2 auf Seite 102 ist der schematische Aufbau des verwendeten Transmissionselektronenmikroskops zu sehen und in Abbildung 6.3 auf Seite 103 (links) der Strahlengang beim verwendeten TEM-Modus.

Auch materielle Teilchen, wie Elektronen, besitzen einen Wellencharakter, deren Wellenlänge de Broglie wie in Gleichung (6.1) beschrieb:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (6.1)$$

mit

λ : Wellenlänge

h : Plancksches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)

p : Impuls

m : Masse

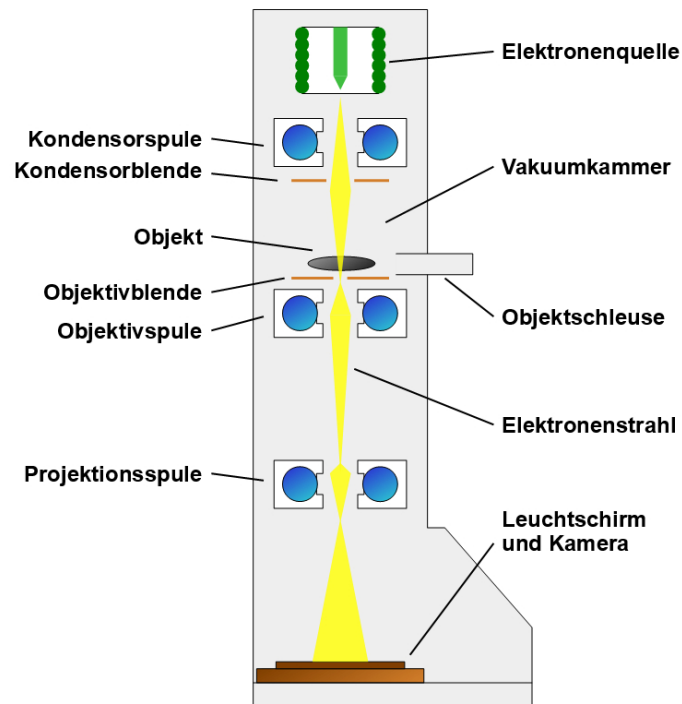


Abbildung 6.1.: Allgemeiner schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.

v : Geschwindigkeit

Wird ein Elektron im Vakuum mit einer Spannung von 50 V beschleunigt, so ergibt sich eine Geschwindigkeit $v = 4,2 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$ und eine Wellenlänge $\lambda = 0,17 \text{ nm}$. Da diese Wellenlänge im Bereich atomarer Dimensionen liegt, werden die Elektronen stark an den Atomen von Kristalloberflächen abgelenkt. Dies wurde zuerst von Davisson und Germer im Jahr 1927 beobachtet. Legt man nun die Beschleunigungsspannung von 60 – 120 kV an, so ergibt sich eine Wellenlänge von 0,005 – 0,002 nm. Mit dieser Wellenlänge können die Elektronen einige Mikrometer in einen Feststoff eindringen und man erhält – im Fall eines Kristalls – ein Beugungsmuster – analog zur Röntgenbeugung – aus den Elektronen, die das Objekt passiert haben. Dies wurde zuerst 1927 von Thompson gezeigt. Später erkannte man, dass der fokussierte Elektronenstrahl eine Abbildung eines Objekts mit einem um den Faktor 1000 höheren

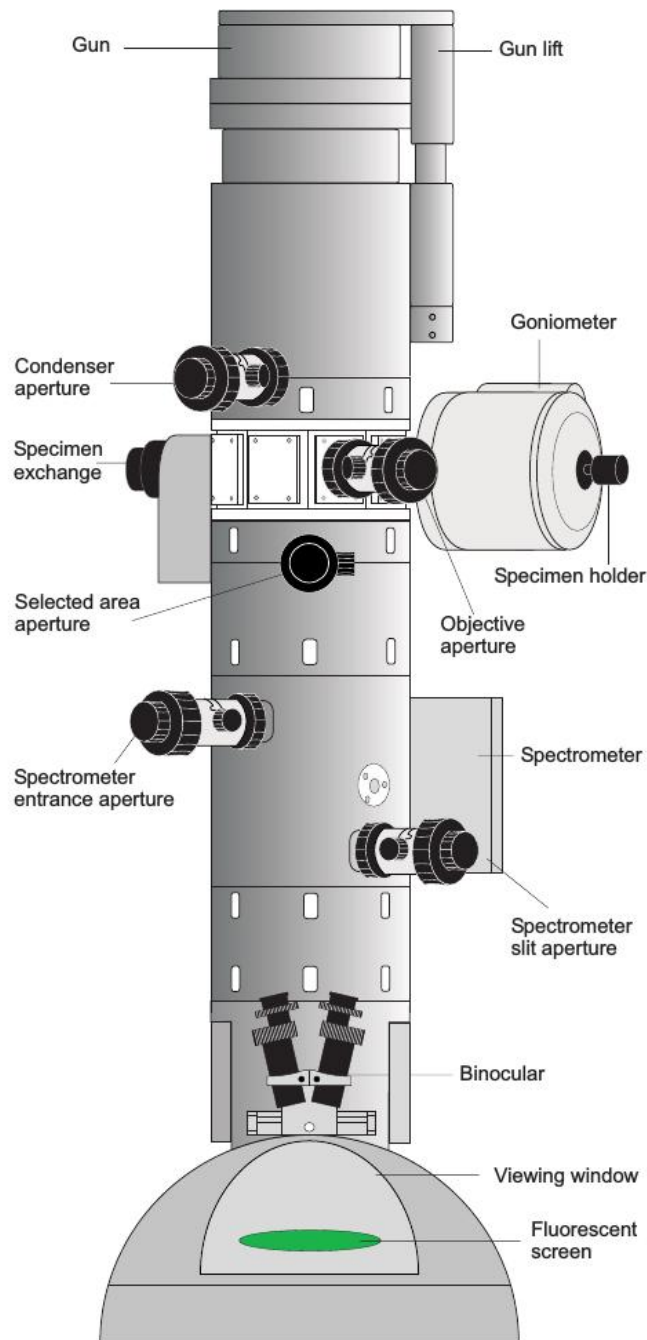


Abbildung 6.2.: Schematischer Aufbau des verwendeten LIBRA[®] 120 Transmissionselektronenmikroskops.^[85] Mit freundlicher Genehmigung von ZEISS Microscopy.

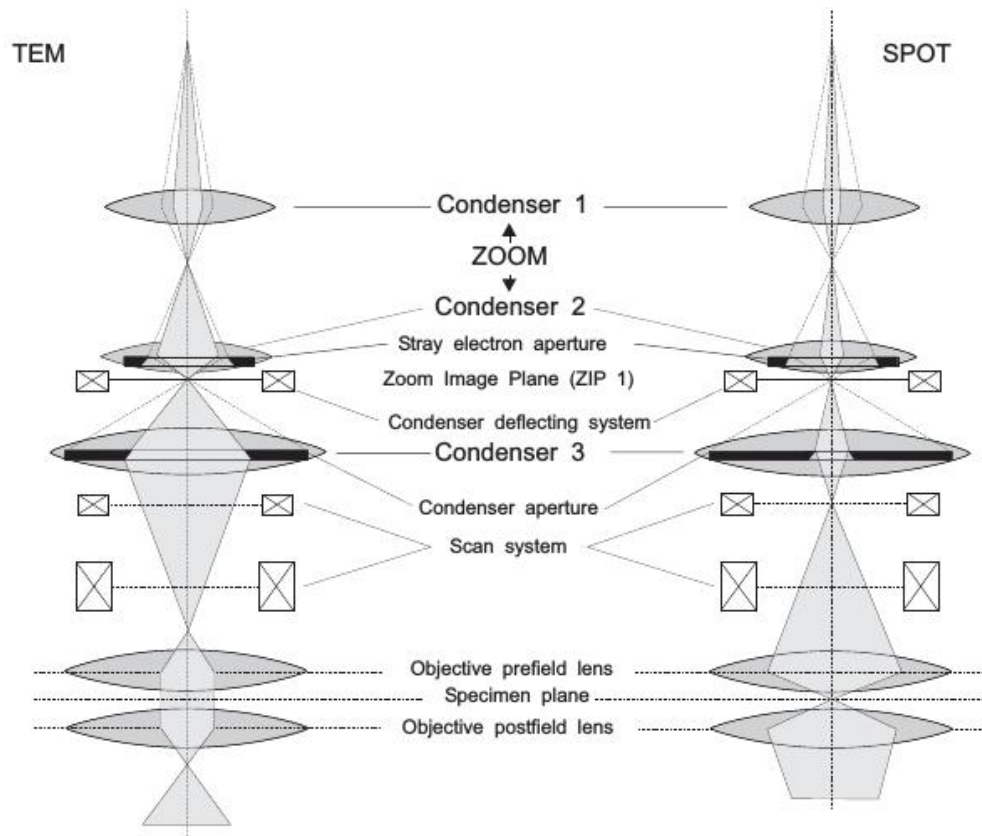


Abbildung 6.3.: Strahlengang durch das verwendete LIBRA[®] 120 Transmissionselektronenmikroskop.^[85] Links: Darstellung des verwendeten TEM-Modus, rechts: alternativer SPOT-Modus für z.B. EDX-Messungen. Mit freundlicher Genehmigung von ZEISS Microscopy.

Auflösung ($\approx 0,1 \text{ nm}$) als mit einem Lichtmikroskop ermöglicht.

Die ersten Entwicklungsschritte unter Verwendung von elektromagnetischen Linsen wurden 1931 von Ruska unternommen. Er beobachtete sein erstes Transmissionsbild mit einer 17-fachen Vergrößerung eines Metallgitters. 1933 erhielt er Bilder von einer Baumwollfaser und Aluminiumfolie, die eine leicht bessere Auflösung als ein Lichtmikroskop aufwiesen.

Der Kontrast entsteht durch die Ablenkung der Elektronen, wenn sie auf Stellen mit viel Materie treffen. Diese Elektronen gelangen nicht durch das Objektiv und die Stelle erscheint im Bild dunkel. Auf je weniger Materie der Elektronenstrahl trifft, desto heller ist die Darstellung im Bild. Der Kontrast ist also vorrangig eine Funktion der Massendickedifferenzen des zu betrachtenden Objekts. Die Durchdringung eines Objekts gelingt bis zu einer Dicke von ca. $0,1 \mu\text{m}$.

Der Nachteil des Transmissionselektronenmikroskops liegt darin, dass keine lebenden Proben untersucht werden können. Der Elektronenstrahl wirkt ähnlich wie Röntgenstrahlung, als ionisierende Strahlung auf Gewebe. Lebendes Gewebe wird schneller zerstört, als ein Bild aufgenommen werden kann.^{[86], [87]}

6.2.2. Dynamische Lichtstreuung

Lichtstreuung beschreibt physikalisch die Ablenkung des Lichts bei Wechselwirkung mit Materie. Lichtstreuexperimente können zur Charakterisierung von kolloidalen Teilchen in Lösung eingesetzt werden und liefern Informationen über die statischen und dynamischen Eigenschaften der Makromoleküle. Bei der statischen Lichtstreuung erfolgt die Messung der Streuintensität über einen Zeitraum gemittelt. Dabei können Messungen bei verschiedenen Streuwinkeln und mit unterschiedlichen Probenkonzentrationen erfolgen. Als Resultat der Analyse erhält man Rückschlüsse auf das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_W , das z-Mittel (Zentrifugenmittelwert) des Trägheitsradientenquadrats $\langle R_{g,2} \rangle_z$, sowie den zweiten Viralkoeffizient A_2 als Maß der Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel. Die dynamische Lichtstreuung arbeitet dagegen mit der Messung der zeitabhängigen Änderungen der Streuintensität. Hierdurch erhält man Rückschlüsse auf dynamische Parameter der Moleküle wie das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle_z$ bzw. den hydrodynamischen Radius R_h über Umrechnung mit der Stokes-Einstein-Gleichung. [88], [89], [90], [91]

Der typische Aufbau zur Messung der Lichtstreuung ist in Abbildung 6.4 auf Seite 106 schematisch dargestellt.

Kohärentes Laserlicht trifft auf die Probe in einer Küvette. Trifft das Licht auf ein Molekül, wird durch den oszillierenden Feldvektor des Anregungslichts in der Elektronenhülle des Teilchens ein oszillierender Dipol induziert. Dadurch emittieren die Moleküle nun selber elektromagnetische Strahlung. Mittels eines ausreichend empfindlichen Photodetektors, beispielsweise ein Photomultiplier oder eine Avalanche-Photodiode, wird die emittierte Strahlung – ggf. winkelabhängig – aufgefangen und quantifiziert.

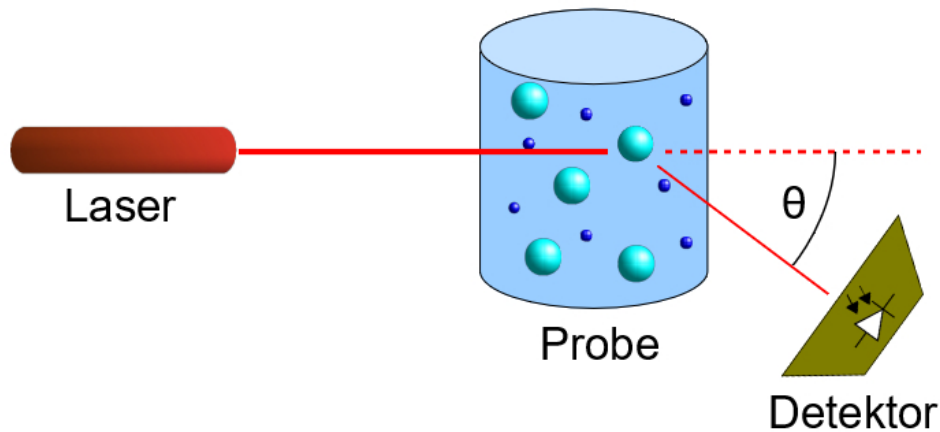


Abbildung 6.4.: Schematischer Aufbau zur Messung der Lichtstreuung.

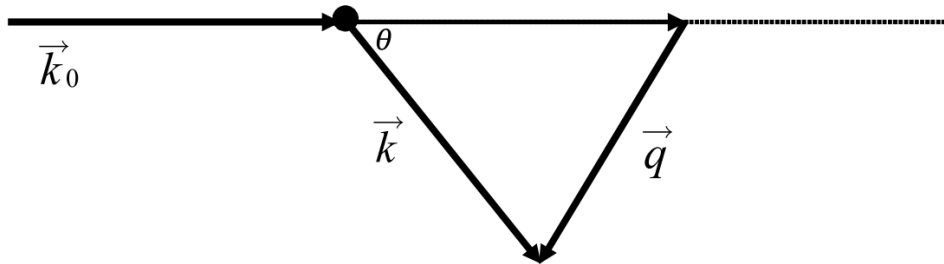


Abbildung 6.5.: Definition des Streuvektors \vec{q} ; mit \vec{k}_0 und \vec{k} : Vektor des Anregungs- und Streulichts, θ : Streuwinkel.

Für sehr kleine Teilchen kleiner als $\frac{\lambda}{20}$ (λ = Wellenlänge) ist die Streuintensität unabhängig vom Streuwinkel. Für größere Partikel ist die Intensität nicht mehr davon unabhängig. Hier wird deshalb der sogenannte Streuvektor \vec{q} verwendet. Der Streuvektor ist abhängig vom Streuwinkel und der Wellenlänge des Anregungslichts (λ) (siehe Abbildung 6.5). Der Betrag des Streuvektors \vec{q} wird in Gleichung (6.3) wie folgt definiert:^[88]

$$|\vec{q}| = q = \frac{4\pi \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (6.2)$$

Dynamische Lichtstreuung: Bei der dynamischen Lichtstreuung misst man die Fluktuationen der Streuintensität über die Zeit $I(t)$. Die Ursache für die Veränderungen der Intensität ist die Brownsche Molekularbewegung der Teilchen durch thermische Bewegung. Der Zeitbereich der Schwankungen liegt typischerweise im Bereich von einigen Picosekunden bis hin zu Sekunden. Da die Fluktuation der Teilchendichte in der Probe auf die Diffusion zurückzuführen ist, lässt sich darüber Aussagen über die dynamischen Eigenschaften der Moleküle treffen. [88],[90]

Das zeitliche Verhalten der Intensitäten lässt sich durch Korrelation auswerten (vgl. Schema in Abbildung 6.6 auf Seite 108). Dabei wird mit den Intensitäten zum Zeitpunkt t und zu einem späteren Zeitpunkt $t + \tau$ die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion g_2 gebildet (siehe Gleichung (6.3)).

$$g_2(q, \tau) = \langle I(q, t) \cdot I(q, t + \tau) \rangle_t \quad (6.3)$$

bzw. wie in Gleichung (6.4) normiert auf den Basiswert ($\langle I_{q,t} \rangle^2$):

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I(q, t) I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q, t) \rangle^2} \quad (6.4)$$

Die Siegert-Relation setzt die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion der Streuintensität (g_2) in Zusammenhang zur Amplituden-Autokorrelationsfunktion der Streuamplitude (g_1 ; siehe Gleichung (6.5)):

$$g_1(\tau) = \sqrt{\frac{g_2(\tau)}{\langle I_{q,t} \rangle^2} - 1} \quad (6.5)$$

Für kleine monodisperse Teilchen fällt $g_1(\tau)$ monoexponentiell ab (Gleichung

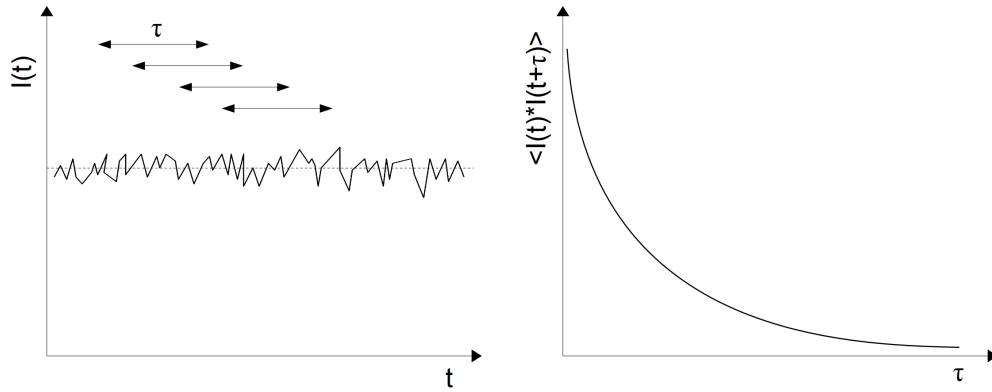


Abbildung 6.6.: Links: Schwankungen der Streuintensität über der Zeit; rechts: zugehörige Autokorrelationsfunktion.

(6.6):

$$g_1(\tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_D}\right) \quad (6.6)$$

Die Relaxationszeit τ_D beinhaltet die Abklingrate Dq^2 :

$$\tau_D = \frac{1}{Dq^2} \quad (6.7)$$

(D = translatorischer Diffusionskoeffizient, q = Streuvektor)

Unter Kenntnis des Diffusionskoeffizienten D (siehe Gleichung (6.8)) lässt sich damit über die Stokes-Einstein-Beziehung der hydrodynamische Radius ermitteln: (Umstellen nach R_h ; Gleichung (6.9))

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h} \quad (6.8)$$

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (6.9)$$

Für kugelförmige Partikel entspricht der hydrodynamische Radius dem geometrischen Radius.^[89]

Für polydisperse Proben kann der monoexponentielle Verlauf $g_1(\tau)$ nicht angenommen werden. Die Auswertung gelingt hier durch die Kumulantenanalyse, bei der angenommen wird, dass $g_1(\tau)$ aus der Überlagerung mehrerer einzelner monoexponentiell abfallender Funktionen besteht ($\ln g_1(q, \tau) = -\kappa_1\tau + \frac{1}{2!}\kappa_2\tau^2 - \frac{1}{3!}\kappa_3\tau^3 + \dots$; vgl. Gleichung (6.11)).

Die Kumulantenanalyse ist allerdings nur für kleine Polydispersitäten $\frac{\Delta R_h}{R_h} \leq 20\%$ gültig.

Für kleine polydisperse Teilchen ergibt sich durch Überlagerung:^[91]

$$g_1(q, \tau) = \frac{\sum_i n_i M_i^2 P_i(q) e^{-D_i q^2 \tau}}{\sum_i n_i M_i^2 P_i(q)} \quad (6.10)$$

Der Gewichtungsfaktor $n_i M_i^2 P_i(q)$ beschreibt den Beitrag der Partikelfraktion i zur gemessenen Streuintensität. Er setzt sich zusammen aus dem Anteil der Teilchen n_i und der Molmasse M_i . Für große polydisperse Teilchen muss zusätzlich der Formfaktor $P_i(q)$ hinzugezogen werden. Entwickelt man diese Funktion zur Taylor-Reihe (Kumulantenfit), so erhält man:^[88]

$$\ln g_1(q, \tau) = -\kappa_1\tau + \frac{1}{2!}\kappa_2\tau^2 - \frac{1}{3!}\kappa_3\tau^3 + \dots \quad (6.11)$$

Aus dem ersten Kumulanten kann der mittlere Diffusionskoeffizient hergeleitet werden:

$$\kappa_1 = Dq^2 = \frac{1}{\tau_D} \quad (6.12)$$

und anschließend wieder über die Stokes-Einstein Relation der mittlere Radius berechnet werden.

Der zweite Kumulant κ_2 ist ein Maß für die Polydispersität. Für harte kugelsymmetrische Teilchen ist κ_2 mit der Standardabweichung der Diffusionskoeffizienten-

Verteilung σ_d verknüpft:

$$\sigma_d = \frac{\sqrt{(\langle D_s^2 \rangle - \langle D_s \rangle^2)}}{\langle D_s \rangle} = \sqrt{\frac{\kappa_2}{\kappa_1^2}} \quad (6.13)$$

Bei monodispersen Proben ergeben sich κ_2 -Werte kleiner als 0,05 – 0,1.

Dagegen weisen Werte $> 0,1$ auf polydisperse Systeme hin.

Für polydisperse Teilchen, die im Mittel größer als 10 nm sind, hängt D von q ab und wird deshalb nur als apparenter Diffusionskoeffizient D_{app} bezeichnet.

$$D_{app}(q) = \frac{\sum n_i M_i^2 P_i(q) D_i}{\sum n_i M_i^2 P_i(q)} \quad (6.14)$$

Durch Extrapolation in den als Graph aufgetragenen Messwerten von $q \rightarrow 0$ (siehe Abbildung 6.7 auf Seite 111) wird der Formfaktor $P_i(q) = 1$ und ergibt damit das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle_z$. Diese Linearisierung funktioniert nur für Teilchen mit Radien im Bereich $10 \text{ nm} < R < 100 \text{ nm}$ [88], [91]

Damit kann wiederum über die Stokes-Einstein Gleichung das inverse z-Mittel des hydrodynamischen Radius angegeben werden.

$$R_h = \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta D_z} \quad (6.15)$$

Vergleich zu TEM-Messungen: Neben der DLS ist zur Bestimmung der Größe von Partikeln TEM (vgl. Abschnitt 6.2.1 auf Seite 100) eine bevorzugte Methode.

Ein wesentlicher Unterschied ist, dass die Proben für TEM-Messungen auf einem Substrat immobilisiert werden müssen. Der Vorteil der DLS ist also die Möglichkeit zur Messung innerhalb flüssiger Proben. Dadurch können auch weitere Parameter charakterisiert werden, wie beispielsweise Größenverteilung

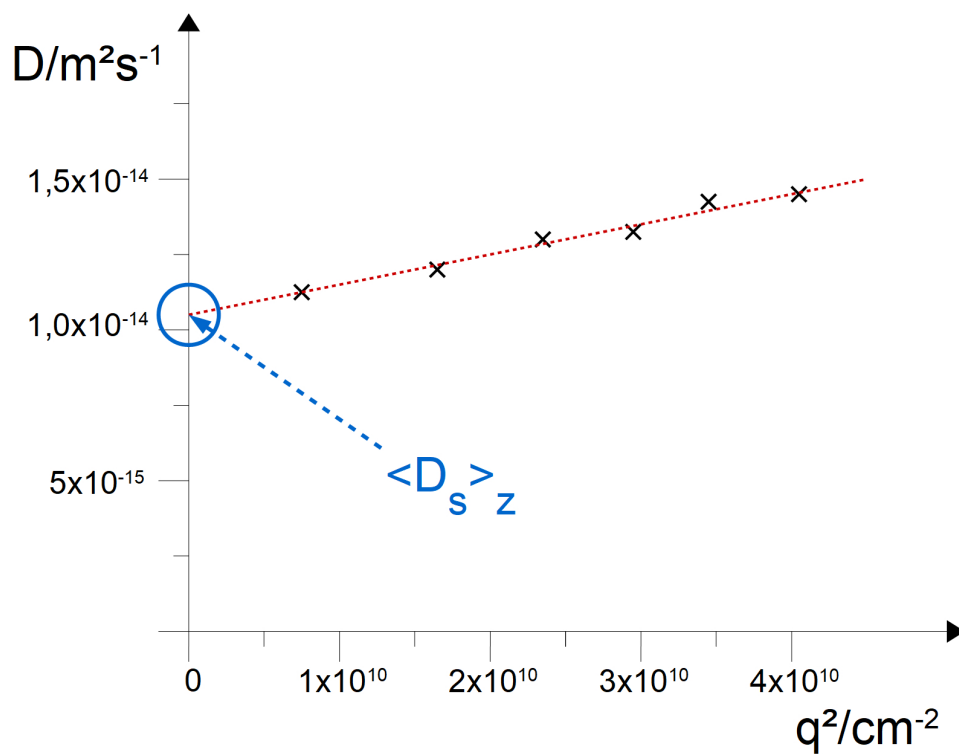


Abbildung 6.7.: Bestimmung des z-gemittelten Diffusionskoeffizienten durch Interpolation von $D_{app}(q)$ für $q \rightarrow 0$. (abgeändert nach:^[91])

innerhalb der Probe. Bei TEM wird dagegen typischerweise nur eine sehr kleine Fläche betrachtet.

Der Schwachpunkt der DLS ist die Auswertung der Messwerte. Transmissionselektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren und die Größenbestimmung erfolgt über simples Ausmessen der Geometrie. Die DLS ist dagegen mathematisch komplexer und basiert stark auf mathematischen und physikalischen Annahmen. Sind diese Bedingungen nicht exakt, werden auch die damit berechneten Parameter fehlerhaft. So gelten beispielsweise die oben genannten Berechnungen nicht für nicht-kugelförmige Partikel.^[90]

7. Experimenteller Teil

Bei den Experimenten wurden die in Abschnitt 6.1 auf Seite 98 beschriebenen Geräte und Chemikalien (ohne weitere Aufreinigung direkt) eingesetzt.

Alle Lösungen wurden mit MilliQ[®]-Wasser (Merck Millipore) angesetzt und für jeden Versuch frisch hergestellt.

In Tabelle 7.1 sind die verwendeten Konzentrationen der eingesetzten Chemikalien zur kontinuierlichen Silicananopartikelsynthese dargestellt.

Tabelle 7.2 auf Seite 114 zeigt die eingesetzten Mengen an beiden PEG-Silanen (mit 6-9 bzw. 21-24 PEO-Einheiten) und die entsprechende Stoffmenge. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die PEG-Silane mit einer Spritze zugegeben. In Abbildung 7.1 auf Seite 114 ist der schematische Aufbau gezeigt, der allgemein für alle mit dem Mischer durchgeführten Versuche gilt.

Tabelle 7.1.: Eingesetzte Chemikalienkonzentrationen für die Synthese.

Chemikalie	Formel	Konzentration in $\frac{mol}{l}$	Stoffmenge in mol	molare Masse in $\frac{g}{mol}$
Natrium- metasilikat	Na_2SiO_3	1	0,1	122,06
Schwefelsäure	H_2SO_4	1	0,1	98,08
Natronlauge	NaOH	1	0,1	40,00

Tabelle 7.2.: Eingesetzte Mengen der PEG-Silane.

PEG-Silan	Menge PEG-Silan in <i>g</i>	Stoffmenge in <i>mol</i>
PEG ₂₁₋₂₄	0,6	$3,86 \cdot 10^{-4}$
PEG ₂₁₋₂₄	1,5	$9,64 \cdot 10^{-4}$
PEG ₂₁₋₂₄	3,0	$1,93 \cdot 10^{-3}$
PEG ₆₋₉	0,6	$1,12 \cdot 10^{-3}$
PEG ₆₋₉	1,5	$2,80 \cdot 10^{-3}$
PEG ₆₋₉	3,0	$5,60 \cdot 10^{-3}$

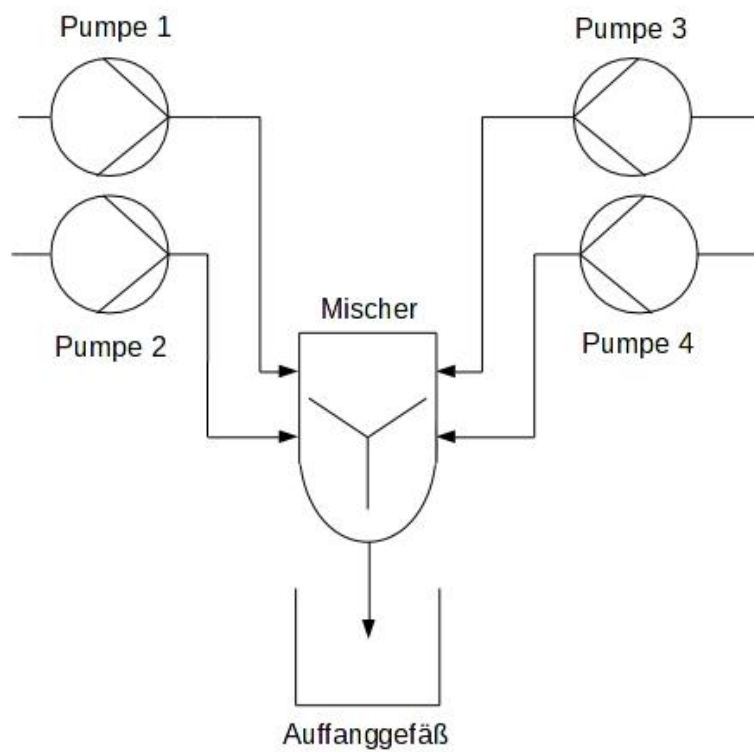


Abbildung 7.1.: Schematischer Versuchsaufbau mit vier HPLC-Pumpen („Pumpe 1 – 4“) und dem Trennschichtmischer („Mischer“).

Tabelle 7.3.: Eingesetzte Chemikalienkonzentrationen für Versuch AnB009.

Chemikalie	Formel	Konzentration in $\frac{mol}{l}$	molare Masse in $\frac{g}{mol}$
Natriummetasilikat	Na_2SiO_3	2,5	122,06
Salzsäure	HCl	1,0	36,46

Tabelle 7.4.: Zugabe von HCl.

Volumen an zugegebener Säure in ml	pH-Wert
10	12
15	11
20	10
25	9
26	8–9
27	8–9
28	8
29	6
30	1

7.1. Vorversuche

7.1.1. Volumenverhältnis Natriummetasilikatlösung zu Salzsäure (AnB009)

Um das Verhältnis der Flussraten abschätzen zu können, wurde das Volumen an 1 M Salzsäure bestimmt, bei welchem der pH-Wert in einem Volumen von 5 ml 2,5 M Na_2SiO_3 -Lösung von $pH = 14$ auf $pH \approx 9$ gesenkt wird. In Tabelle 7.3 sind die eingesetzten Konzentrationen angegeben und in Tabelle 7.4 der Verbrauch an HCl. Das benötigte Volumen liegt bei den erwarteten 25 ml Salzsäure.

Tabelle 7.5.: Eingesetzte Chemikalienkonzentrationen für Versuch AnB014.

Chemikalie	Formel	Konzentration in $\frac{mol}{l}$	molare Masse in $\frac{g}{mol}$
Natrium- metasilikat	Na_2SiO_3	1,0	122,06
Schwefelsäure	H_2SO_4	1,0	98,08

Tabelle 7.6.: Zugabe von H_2SO_4 .

Volumen an zu- gegebener Säure in ml	pH-Wert
1	14
2	14
3	12
4	10
5	9

7.1.2. Volumenverhältnis Natriummetasilikatlösung zu Schwefelsäure (AnB014)

Um das Verhältnis der Flussraten abschätzen zu können, wurde das Volumen an 1 M Schwefelsäure bestimmt, bei welchem der pH-Wert in einem Volumen von 5 ml 1 M Na_2SiO_3 -Lösung von $pH = 14$ auf $pH \approx 9$ gesenkt wird. In Tabelle 7.5 sind die eingesetzten Konzentrationen angegeben und in Tabelle 7.6 der Verbrauch an H_2SO_4 .

Das benötigte Volumen liegt bei den erwarteten 5 ml Schwefelsäure. Da Schwefelsäure den Edelstahl des Mischers nicht angreift, wurden alle weiteren Versuche mit H_2SO_4 anstatt HCl durchgeführt.

Die verwendeten Flussraten sollten also in einem Verhältnis von

$F_{R, H_2SO_4} : F_{R, Na_2SiO_3} = 1 : 1$ eingestellt werden.

7.2. Mischer

7.2.1. Bestimmung des Bereichs mit laminarer Strömung (AnB008)

Zur Bestimmung des Bereichs in denen laminare bzw. turbulente Strömungen herrschen, wurde wie in Abschnitt 3.2 auf Seite 48 der Druckabfall Δp über den gesamten Mischer bei steigender Flussrate (F_R) bestimmt.

Die Flussraten der Pumpen **P4** bis **P2** blieben konstant bei versuchsähnlichen Flussraten von $F_{R,P4} = 0,5 \frac{ml}{min}$, $F_{R,P3} = 0,1 \frac{ml}{min}$ und $F_{R,P2} = 0,5 \frac{ml}{min}$.

Die Flussrate der Pumpe **P1** wurde in $0,5 \frac{ml}{min}$ -Schritten von $0,9 \frac{ml}{min}$ auf $13,4 \frac{ml}{min}$ erhöht.

Die Messdaten sind in Tabelle 7.7 auf Seite 118 aufgeführt und die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.2 auf Seite 48 beschrieben.

Tabelle 7.7.: Druckabfall im Trennschichtmischer

$F_{R,P1} / \frac{ml}{min}$	$\Delta p / \text{bar}$
0,9	0,2
1,4	0,5
1,9	1,0
2,4	1,4
2,9	1,9
3,4	2,0
3,9	2,2
4,4	2,5
4,9	2,9
5,4	3,1
5,9	3,5
6,4	3,9
6,9	4,2
7,4	4,8
7,9	5,0
8,4	5,2
8,9	5,8
9,4	6,0
9,9	6,4
10,4	6,8
10,9	7,0
11,4	8,0
11,9	11,5
12,4	12,2
12,9	12,8
13,4	13,8

Tabelle 7.8.: Variation der Flussraten I für D_1 .

Pumpe	$F_R / \frac{ml}{min}$					
P1	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
P2	1,00	1,50	0,90	1,25	1,00	1,00
P3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
P4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,25	1,50
Versuch	A	B	C	D	E	F
pH-Wert	8	2	8	3	8–9	9

7.2.2. Flussraten für Durchmesser 1: $D_1 = 100 \pm 4 \mu m$

7.2.2.1. Variation der Flussraten I (AnB015)

Pumpe **P1** wurde für den **Hüllstrom** aus H_2O , Pumpe **P2** für die H_2SO_4 , Pumpe **P3** für die **Trennschicht** aus H_2O und Pumpe **P4** für die Na_2SiO_3 -**Lösung** verwendet.

Die eingesetzten Chemikalienkonzentrationen entsprechen den angegebenen Konzentrationen in Tabelle 7.1 auf Seite 113. Es wurden verschiedene Kombinationen von Fließgeschwindigkeiten getestet, die in Tabelle 7.8 gezeigt sind. Mit den verwendeten Flussraten konnte keine Reaktion zu Silicananopartikeln erreicht werden, obwohl der pH-Wert der Reaktionsgemische in einem Bereich lag, in dem mit Partikelbildung zu rechnen ist. Deswegen wurde der Versuch noch einmal mit frisch angesetzten Lösungen wiederholt und um weitere Flussraten-Kombinationen erweitert (siehe Abschnitt 7.2.2.2 auf Seite 120).

Tabelle 7.9.: Variation der Flussraten II für D₁.

Pumpe	$F_R / \frac{ml}{min}$							
P1	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
P2	1,00	1,50	0,90	1,25	1,00	1,00	1,10	1,05
P3	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
P4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,25	1,50	1,00	1,00
Versuch	A	B	C	D	E	F	G	H
pH-Wert	9	2	9	2–3	9–10	10	8	7–8

7.2.2.2. Variation der Flussraten II (AnB016)

Die eingesetzten Chemikalienkonzentrationen entsprechen den angegebenen Konzentrationen in Tabelle 7.1 auf Seite 113. Es wurden verschiedene Kombinationen von Fließgeschwindigkeiten getestet, die in Tabelle 7.9 gezeigt sind. Als am besten geeignet zeigte sich die Kombination der Volumenströme entsprechend Tabelle 7.9 **Versuch H**. Die Auswertung ist in Abschnitt 4.1 auf Seite 58 beschrieben.

Tabelle 7.10.: Variation der Flussraten für D_2 .

Pumpe	$F_R / \frac{ml}{min}$			
P1	4,00	4,00	4,00	4,00
P2	1,00	1,05	1,05	1,10
P3	0,25	0,20	0,15	0,10
P4	1,00	1,05	1,05	1,10
Versuch	I	II	III	IV

7.2.3. Flussraten für Durchmesser 2: $D_2 = 120 \pm 4 \mu m$

(AnB024)

Es wurden ausgehend von den Parametern der Düse mit dem Durchmesser $D_1 = 100 \mu m$ (Abschnitt 7.2.2.2 auf Seite 120) Kombinationen von unterschiedlichen Flussraten getestet. Pumpe P1 wurde für den Hüllstrom, Pumpe P2 für die H_2SO_4 , Pumpe P3 für die Trennschicht und Pumpe P4 für die Na_2SiO_3 -Lösung verwendet. Die Pumpen **P1** bis **P4** wurden in allen vier Fällen (**I** – **IV** in Tabelle 7.10) 5 min laufen gelassen und die Mischung verworfen. Es wurden 20 ml Lösung aufgefangen, nach 20 min Rühren mit NaOH auf $pH = 11$ eingestellt und in zwei gleiche Teile aufgeteilt. Beide Teile wurden mit 1,5 g PEG-Silan versetzt.

a) mit PEG₂₁₋₂₄-Silan

b) mit PEG₆₋₉-Silan

Als am besten geeignet zeigte sich die Kombination der Volumenströme entsprechend Tabelle 7.10 **IV**. Die Auswertung ist in Abschnitt 4.3 auf Seite 64 erläutert.

Tabelle 7.11.: Flussraten für Versuch AnB019.

Pumpe	$F_R / \frac{ml}{min}$
P1	4,00
P2	1,05
P3	0,25
P4	1,00

7.3. Synthese

7.3.1. Versuche bei Durchmesser 1: $D_1 = 100 \pm 4 \mu m$

7.3.1.1. Einfluss der NaOH-Zugabe (AnB019)

Die HPLC-Pumpen wurden mit Tabelle 7.11 entsprechenden Flussraten 10 min laufen gelassen und die Mischung verworfen. Pumpe P1 wurde für den Hüllstrom, Pumpe P2 für die H_2SO_4 , Pumpe P3 für die Trennschicht und Pumpe P4 für die Na_2SiO_3 -Lösung verwendet. Die eingesetzten Chemikalienkonzentrationen entsprechen denen in Tabelle 7.1 auf Seite 113.

Es wurden anschließend dreimal je 10 ml Lösung aufgefangen und

- so belassen ($pH \approx 7$)
- nach 0 min mit NaOH auf $pH \approx 12$ eingestellt
- nach 15 min mit NaOH auf $pH \approx 12$ eingestellt

Die Auswertung ist in Abschnitt 4.1 auf Seite 58 beschrieben.

7.3.1.2. Einfluss der PEG-Silan-Zugabe (AnB020)

Die in Tabelle 7.11 auf Seite 122 beschriebenen Flussraten für die Pumpen P1–P4 wurden beibehalten. Pumpe P1 wurde für den Hüllstrom, Pumpe P2 für die H_2SO_4 , Pumpe P3 für die Trennschicht und Pumpe P4 für die Na_2SiO_3 -Lösung verwendet. Die eingesetzten Chemikalienkonzentrationen entsprechen denen in Tabelle 7.1 auf Seite 113.

Die Pumpen wurden 10 min laufengelassen und alles bis zu diesem Zeitpunkt aufgefangene Material verworfen. Es wurden im Anschluss je 10 ml Lösung aufgefangen. Nach 15 min wurde der pH-Wert durch Zugabe von NaOH auf $pH = 11$ eingestellt und darauf hin wurden 3 g der zwei verschiedenen PEG-Silane zugegeben.

- a) nur NaOH
- b) NaOH + PEG₂₁₋₂₄-Silan
- c) NaOH + PEG₆₋₉-Silan

Die Auswertung ist in Abschnitt 4.2 auf Seite 61 gezeigt.

Tabelle 7.12.: Flussraten für Versuch AnB021.

Pumpe	$F_R / \frac{ml}{min}$
P1	4,00
P2	1,05
P3	0,20
P4	1,00

7.3.2. Versuche bei Durchmesser 2: $D_2 = 120 \pm 4 \mu m$

7.3.2.1. Test mit vergrößertem Durchmesser (AnB021)

Pumpe P1 wurde für den Hüllstrom, Pumpe P2 für die H_2SO_4 , Pumpe P3 für die Trennschicht und Pumpe P4 für die Na_2SiO_3 -Lösung verwendet. Tabelle 7.12 zeigt die verwendeten Flussraten. Die eingesetzten Chemikalienkonzentrationen entsprechen denen in Tabelle 7.1 auf Seite 113.

Die Pumpen wurden 10 min laufengelassen und das aufgefangene Material verworfen. Es wurden im Anschluss je 10 ml Lösung aufgefangen. Nach 15 min wurde der pH-Wert durch Zugabe von NaOH auf $pH = 11$ eingestellt und es wurden verschiedene Mengen der zwei PEG-Silane zugegeben:

- a) 1,5 g PEG₂₁₋₂₄-Silan
- b) 3,0 g PEG₂₁₋₂₄-Silan
- c) 6,0 g PEG₂₁₋₂₄-Silan
- d) 1,5 g PEG₆₋₉-Silan
- e) 3,0 g PEG₆₋₉-Silan

Es konnten in diesem Versuch mit den verwendeten Volumenströmen keine Partikel erhalten werden.

Die Flussraten mussten angepasst werden. Hierzu wurde der Versuch Abschnitt 7.2.3 auf Seite 121 durchgeführt.

Tabelle 7.13.: Flussraten für Versuch AnB025.

Pumpe	$F_R / \frac{ml}{min}$
P1	4,0
P2	1,1
P3	0,1
P4	1,1

7.3.2.2. Einfluss der Menge an zugegebenem PEG-Silan (AnB025)

Pumpe P1 wurde für den Hüllstrom, Pumpe P2 für die H_2SO_4 , Pumpe P3 für die Trennschicht und Pumpe P4 für die Na_2SiO_3 -Lösung verwendet. Tabelle 7.13 zeigt die verwendeten Flussraten. Die eingesetzten Chemikalienkonzentrationen entsprechen denen in Tabelle 7.1 auf Seite 113.

Nach 5 min Laufenlassen der HPLC-Pumpen wurde die aufgefangene Mischung verworfen. Im Anschluss wurden 15 ml Lösung aufgefangen, bei einsetzender Trübung (nach 6 min) mit NaOH auf pH=11 eingestellt und auf drei Gefäße aufgeteilt. Es wurden drei verschiedene Mengen PEG₂₁₋₂₄-Silan zugegeben:

- a) 0,6 g
- b) 1,5 g
- c) 3,0 g

Die Auswertung ist in Abschnitt 4.4 auf Seite 66 beschrieben.

7.3.2.3. Einfluss eines Mischers bei der Zugabe von PEG-Silan (AnB026)

Die Pumpe P1 wurde für den Hüllstrom, Pumpe P2 für die H_2SO_4 , Pumpe P3 für die Trennschicht und Pumpe P4 für die Na_2SiO_3 -Lösung verwendet. Tabelle 7.14 auf Seite 127 zeigt die verwendeten Flussraten. Die eingesetzten Chemikalienkonzentrationen entsprechen denen in Tabelle 7.1 auf Seite 113. Die PEG-Silane wurden jeweils einmal mit und ohne Mischer zur Reaktionslösung gegeben. Hierfür wurde die jeweilige Menge an PEG-Silan auf 5 ml mit H_2O verdünnt. Für die Zugabe mit Mischer wurde der Raupenmischer „CPMM R600“ verwendet. Die Zugabe des PEG-Silans durch den Mischer erfolgte über eine Dreifach-Spritzenpumpe (IMM-Eigenbau, jeweils mit einer Flussrate von $F_R = 10 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$).

Nach 5 min Laufenlassen der Pumpen wurde die aufgefangene Mischung verworfen. Im Anschluss wurden 40 ml Lösung aufgefangen, bei einsetzender Trübung (nach 6 min) mit NaOH auf $pH = 11$ eingestellt und auf acht Gefäße aufgeteilt.

Die unterschiedlichen Mengen (0,6 g („**I**“) und 1,5 g („**II**“)) an PEG_{21-24} -Silan und PEG_{6-9} -Silan („**kurz**“) wurden a) mit einem Raupenmischer („**mit**“) und b) ohne einen weiteren Mikromischer („**ohne**“) zugegeben.

- a) I_{mit} : 0,6 g PEG_{21-24} -Silan
- b) I_{ohne} : 0,6 g PEG_{21-24} -Silan
- c) II_{mit} : 1,5 g PEG_{21-24} -Silan
- d) II_{ohne} : 1,5 g PEG_{21-24} -Silan
- e) $I_{\text{kurz, mit}}$: 0,6 g PEG_{6-9} -Silan

Tabelle 7.14.: Flussraten für Versuch AnB026.

Pumpe	$F_R / \frac{ml}{min}$
P1	4,0
P2	1,1
P3	0,1
P4	1,1

f) $I_{kurz, ohne}$: 0,6 g PEG₆₋₉-Silan

g) $II_{kurz, mit}$: 1,5 g PEG₆₋₉-Silan

h) $II_{kurz, ohne}$: 1,5 g PEG₆₋₉-Silan

Die Auswertung ist in Abschnitt 4.5 auf Seite 69 und in Abschnitt 4.6 auf Seite 74 erklärt.

7.3.3. Zum Vergleich: Batch-Synthese unter den gleichen Konditionen (AnB027)

Die eingesetzten Chemikalienkonzentrationen entsprechen denen in Tabelle 7.1 auf Seite 113.

In vier Bechergläsern wurden jeweils 4,1 ml H₂O, 1,1 ml H₂SO₄ und 1,1 ml Na₂SiO₃-Lösung zusammen gegeben. Nach ca. 20 min (noch keine Opaleszenz zu erkennen) wurde der pH-Wert mit NaOH auf $pH = 11$ eingestellt und die PEG-Silane (in 5 ml H₂O) zugegeben:

- a) I_{L, BG}: 0,6 g PEG₂₁₋₂₄-Silan
- b) II_{L, BG}: 1,5 g PEG₂₁₋₂₄-Silan
- c) I_{k, BG}: 0,6 g PEG₆₋₉-Silan
- d) II_{k, BG}: 1,5 g PEG₆₋₉-Silan

Die Auswertung ist in Abschnitt 4.9 auf Seite 89 beschrieben.

Tabelle 7.15.: Eingesetzte Chemikalien-Volumina für Versuch AnB023.

Chemikalie	Volumen in <i>ml</i>
NH ₄ OH	2
H ₂ O	4
EtOH	50
TEOS	3

7.3.4. Zum Vergleich: Silicananopartikel nach Stöber (AnB023)

Die eingesetzten Volumina an Ammoniumhydroxid (NH₄OH), Wasser (H₂O), Ethanol (EtOH) und Tetraethylorthosilikat (TEOS) sind in Tabelle 7.15 zusammengefasst.

Zuerst wurden NH₄OH, H₂O und EtOH in einem Kolben vorgelegt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das TEOS unter kräftigem Rühren zugegeben und es wurde weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt.

Es wurden Partikel mit einer Größe von $d = 180 \text{ nm}$ erhalten. Ein TEM-Bild ist in Abschnitt 4.9 auf Seite 89 gezeigt.

A. Literatur

- [1] *dict.cc Wörterbuch*. Eingesehen am 03.11.2016. URL: <https://de1.dict.cc>.
- [2] *Homepage der EU - Public Health*. Eingesehen am 04.11.2016. URL: http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/de/nanotechnologien/index.htm#3.
- [3] *Homepage der FDA - Nanotechnology*. Eingesehen am 04.11.2016. URL: <http://www.fda.gov/ScienceResearch/SpecialTopics/Nanotechnology/ucm402230.htm>.
- [4] C. Bantz u. a. „The surface properties of nanoparticles determine the agglomeration state and the size of the particles under physiological conditions“. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 5 (2014), S. 1774–1786.
- [5] A. Liberman u. a. „Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine“. In: *Surface Science Reports* 69 (2014), S. 132–158.
- [6] S.-H. Wu, C.-Y. Moua und H.-P. Lin. „Synthesis of mesoporous silica nanoparticles“. In: *Chemical Society Reviews* 42 (2013), S. 3862–3875.

- [7] S. Utech u. a. „Magnetic polyorganosiloxane core–shell nanoparticles: Synthesis, characterization and magnetic fractionation“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010), S. 3519–3526.
- [8] Regina Bleul. „Herstellung, Charakterisierung und Funktionalisierung polymerer Nanopartikel und Untersuchung der Wechselwirkungen mit biologischen Systemen“. Diss. Berlin: Freie Universität Berlin, 2014.
- [9] Anna-Maria Schilmann. „Synthese und Biofunktionalisierung von SiO₂-Nanopartikeln zur Anwendung in der Krebsimmuntherapie“. Diss. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität, 2014.
- [10] W.J. Cheong. „Porous Silica Particles As Chromatographic Separation Media: A Review“. In: *Bulletin of the Korean Chemical Society* 322 (2014), S. 3465–3474.
- [11] K. K. Unger u. a. „Synthesis of spherical porous silicas in the micron and submicron size range: challenges and opportunities for miniaturized high-resolution chromatographic and electrokinetic separations“. In: *Journal of Chromatography A* 892 (2000), S. 47–55.
- [12] M. Bariana, M.S. Aw und D. Losic. „Tailoring morphological and interfacial properties of diatom silica microparticles for drug delivery applications“. In: *Advanced Power Technology* 24 (2013), S. 757–763.
- [13] S. Utech, C. Scherer und M. Maskos. „Multifunctional, multicompart-ment polyorganosiloxane magnetic nanoparticles for biomedical applications“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), S. 1386–1388.
- [14] C. Barbe u. a. „Silica Particles: A Novel Drug-Delivery System“. In: *Advanced Materials* 16 (2004), S. 1959–1966.

-
- [15] M. Singh u. a. „Cationic microparticles: A potent delivery system for DNA vaccines“. In: *PNAS* 97 (2000), S. 811–816.
- [16] G. Kaltenpoth u. a. „Conductive Core-Shell Particles: An Approach to Self-Assembled Mesoscopic Wires“. In: *Advanced Materials* 15 (2003), S. 1113–1118.
- [17] J. Jang, Y. Nam und H. Yoon. „Fabrication of Polypyrrole-Poly(N-vinylcarbazole) Core-Shell Nanoparticles with Excellent Electrical and Optical Properties“. In: *Advanced Materials* 17 (2005), S. 1382–1386.
- [18] T. Yamasaki, K. Sumioka und T. Tsutsui. „Organic light-emitting device with an ordered monolayer of silica microspheres as a scattering medium“. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), S. 1243–1245.
- [19] L. Tong u. a. „Subwavelength-diameter silica wires for low-loss optical wave guiding“. In: *Nature* 426 (2003), S. 816–819.
- [20] M.-Q. Zhu u. a. „Spiropyran-based Photochromic Polymer Nanoparticles with Optically Switchable Luminescence“. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), S. 4303–4309.
- [21] *Homepage des BMWi - Nanotechnologie*. Eingesehen am 07.11.2016.
URL: <http://www.bmwi.de/DE/Themen/Technologie/Schluesselformen/nanotechnologie.html>.
- [22] *European Commission–Research & Innovation–Key Enabling Technologies–Research in Nanosciences and Technologies–Policy issue*. Eingesehen am 04.03.2018. URL: http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/policy_en.html.

- [23] *Global Nanomaterials Market Set for Rapid Growth, To Reach Around USD 16.8 Billion by 2022*. Eingesehen am 04.03.2018. URL: <https://www.zionmarketresearch.com/news/nanomaterials-market>.
- [24] C. Scherer u. a. „Synthesis, characterization and fine-tuning of bimodal poly(organosiloxane) nanoparticles“. In: *Polymer* 51 (2010), S. 5432–5439.
- [25] M. Vallet-Regi und F. Balas. „Silica materials for medical Applications“. In: *The Open Biomedical Engineering Journal* 2 (2008), S. 1–9.
- [26] „Streulichtanalyse zur Prüfung auf Nanopartikel-Fraktionen“. In: *Sensor Magazin* 5 (2016), S. 34–36.
- [27] W. Stöber, A. Fink und E. Bohn. „Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 26 (1968), S. 62–66.
- [28] L. Gutierrez u. a. „Comparative study of the synthesis of silica nanoparticles in micromixer–microreactor and batch reactor systems“. In: *Chemical Engineering Journal* 171 (2011), S. 674–683.
- [29] L. Uson u. a. „Continuous microfluidic synthesis and functionalization of gold nanorods“. In: *Chemical Engineering Journal* 285 (2016), S. 286–292.
- [30] *PharmTech.com–Using Microreactors in Chemical Synthesis: Batch Process versus Continuous Flow*. Eingesehen am 04.03.2018. URL: <http://www.pharmtech.com/using-microreactors-chemical-synthesis-batch-process-versus-continuous-flow>.

-
- [31] D.V.R. Kumar u. a. „Continuous flow synthesis of functionalized silver nanoparticles using bifunctional biosurfactants“. In: *The Royal Society of Chemistry* 12 (2010), S. 609–615.
- [32] G. Niu u. a. „Toward continuous and scalable production of colloidal nanocrystals by switching from batch to droplet reactors“. In: *Chemical Society Reviews* 44 (2015), S. 5806–5820.
- [33] T. Graham. „Liquid Diffusion Applied to Analysis“. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 151 (1861), S. 183–224.
- [34] *PONS Wörterbuch*. Eingesehen am 03.10.2017. URL: https://de.pons.com/%C3%83%C2%BCbersetzung?q=%C3%8E%C2%BA%C3%8F%C2%8C%C3%8E%C2%BB%C3%8E%C2%BB%C3%8E%C2%B1&l=de&in=ac_el&lf=de.
- [35] *PONS Wörterbuch*. Eingesehen am 03.10.2017. URL: https://de.pons.com/%C3%83%C2%BCbersetzung?q=%C3%8E%C2%B5%C3%8E%C2%AF%C3%8E%C2%B4%C3%8E%C2%BF%C3%8F%C2%82&l=de&in=ac_el&lf=de.
- [36] G. Fritz. *Kolloidchemie*. Karl-Franzens Universität Graz, 2006.
- [37] H.D. Dorfler. *Grenzflächen kolloid-disperser Systeme*. Springer Verlag, Berlin, 2002.
- [38] *Lexikon der Chemie – Kolloide*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1998.
- [39] G. Lagaly, O. Schulz und R. Zimehl. *Dispersionen und Emulsionen*. Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1997.
- [40] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*. Academic Press, Oxford, UK, 2011.
- [41] H.C. Hamaker. „The London - van der Waals attraction between spherical particles“. In: *Physica* 4 (1937), S. 1058–1072.

- [42] C. Scherer. „Nanopartikelcharakterisierung: Untersuchung des Retentionsverhaltens in der AF-FFF und der bimodalen Größenverteilung sauer katalysierter Poly(organosiloxan)-Dispersionen“. Diss. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität, 6.05.2010.
- [43] M. Gouy. „Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte“. In: *Journal de Physique Théorique et Appliquée* 9 (1910), S. 457–468.
- [44] D.L. Chapman. „A contribution to the theory of electrocapillarity“. In: *Philosophical Magazine Series 6* 25 (1913), S. 475–481.
- [45] D. McCormack, S.L. Carnie und D.Y.C. Chan. „Calculations of Electric Double-Layer Force and Interaction Free Energy between Dissimilar Surfaces“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 169 (1995), S. 177–169.
- [46] O. Stern. „Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht“. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie* 30 (1924), S. 508–516.
- [47] B. Derjaguin und L. Landau. „Theory of the Stability on Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solution of Electrolytes“. In: *Progress in Surface Science* 43 (1993 (1941)), S. 30–59.
- [48] E.J.W. Verwey. „Theory of the Stability of Lyophobic Colloids“. In: *The Journal of Physical Chemistry* 51 (1947), S. 631–636.
- [49] R. Evans, J.B. Smitham und D.H. Napper. „Theoretical prediction of the elastic contribution to steric stabilization“. In: *Colloid and Polymer Science* 255 (1977), S. 161–167.

-
- [50] J.B. Smitham und D.H. Napper. „Steric stabilization in worse than θ -solvents“. In: *Colloid and Polymer Science* 257 (1979), S. 748–756.
- [51] D.H. Napper. „Steric stabilization“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 58 (1977), S. 390–407.
- [52] H.E. Bergna und W.O. Roberts. *Colloidal Silica Fundamentals and Applications*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [53] G.W. Scherer. „Theory of Drying“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), S. 3–14.
- [54] F. Kirkbir u. a. „Drying and sintering of sol-gel derived large SiO₂ monoliths“. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 6 (1996), S. 203–217.
- [55] Y. Luo. „Drying and sintering of sol-gel derived large SiO₂ monoliths“. In: *Material Letters* 61 (2007), S. 1893–1895.
- [56] V.K LaMer und R.H Dinegar. „Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols“. In: *J. Am. Chem. Soc. (Journal of the American Chemical Society)* 72.11 (1950), S. 4847–4854.
- [57] S. Sakka. „Sol-gel technology as representative processing for nanomaterials: case studies on the starting solution“. In: *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 46 (2008), S. 241–249.
- [58] L. L. Hench und J. K. West. „The Sol-Gel Process“. In: *Chemical Reviews* 90 (1990), S. 33–72.
- [59] C.J. Brinker und G.W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press, Inc., 1990.

- [60] E.J.A. Pope und J.D. Mackenzie. „Sol-gel processing of silica: II. The role of the catalyst“. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 87 (1986), S. 185–198.
- [61] H. Spitzner u. a. „Zum Kondensationsverhalten von Silanolen. VII. Zur Reaktion von Silanolen mit Alkoxysilanen“. In: *Journal für Praktische Chemie/ChemikerZeitung* 338 (1996), S. 376–379.
- [62] S.A. Khan u. a. „Microfluidic Synthesis of Colloidal Silica“. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 8604–8611.
- [63] C. K. Chung u. a. „Design and experiments of a short-mixing-length baffled microreactor and its application to microfluidic synthesis of nanoparticles“. In: *Chemical Engineering Journal* 168.2 (2011), S. 790–798.
- [64] N.J. Carroll u. a. „Microfluidic Synthesis of Monodisperse Nanoporous Oxide Particles and Control of Hierarchical Pore Structure“. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* 5.9 (2013), S. 3524–3529.
- [65] J.B. Wacker u. a. „Controlled synthesis of fluorescent silica nanoparticles inside microfluidic droplets“. In: *Lab on a Chip* 12.17 (2012), S. 3111–3116.
- [66] L. Gomez u. a. „Facile synthesis of SiO₂-Au nanoshells in a three-stage microfluidic system“. In: *J. Mater. Chem. (Journal of Materials Chemistry)* 22.40 (2012), S. 21420–21425.
- [67] Y.A. Cengel und J.M. Cimbala. *Fluid Mechanics - Fundamentals and Applications*. McGraw-Hill, New York, 2006.
- [68] B. Urbanek. „Turbulente Strömungen – Skript zur Vorlesung von Prof. em. Dr. Wolfgang Gebhardt“. Universität Regensburg, 2012.

-
- [69] H.K. Versteeg und W. Malalasekera. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics - The Finite Volume Method, Second Edition*. Pearson Education, Harlow, Essex, 2007.
- [70] G.P. Merker und C. Baumgarten. *Fluid- und Wärmetransport Strömungslehre*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2009.
- [71] J. Zierep. *Grundzüge der Strömungslehre (6. Auflage)*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1997.
- [72] G. Wolschin. *Hydrodynamik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2016.
- [73] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion (Second Edition)*. Oxford University Press, London, 1975.
- [74] Steffen Hardt, Volker Hessel und Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH. „Verfahren zum Erzeugen monodisperser Nanotropfen sowie mikrofluidischer Reaktor zum Durchführen des Verfahrens“. DE 10206083B4. 26. Nov. 2009.
- [75] K. Jähnisch u. a. „Chemistry in Microstructured Reactors“. In: *Ange wandte Chemie* 43 (2004), S. 406–446.
- [76] V. Hessel und H. Löwe. „Mikroverfahrenstechnik: Komponenten – Anlagenkonzeption – Anwenderakzeptanz – Teil 1“. In: *Chemie Ingenieur Technik* 74 (2002), S. 17–30.
- [77] V. Hessel und H. Löwe. *Mixing Principles for Microstructured Mixers: Active and Passive Mixing (Chapter 21) in Microreactor Technology and Process Intensification*. ACS Symposium Series, 2005.
- [78] Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH (IMM), Hrsg. *The Catalogue - Chemical Micro Process Technology Made by IMM*. 2009.

- [79] S. Hardt, H. Pennemann und F. Schönfeld. „Theoretical and experimental characterization of a low-Reynolds number split-and-recombine mixer“. In: *Microfluid Nanofluid* 2 (2006), S. 237–248.
- [80] J. Schüle. „Kontinuierliche Synthese & Funktionalisierung von Nanopartikeln“. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität (Dipl.-Arbeit), 2011.
- [81] R. Thiermann. „Herstellung von Blockcopolymervesikeln in Mikromischern“. Mainz: Johannes Gutenberg-Universität (Dipl.-Arbeit), 2009.
- [82] S. Kurze. *Pressemitteilung: Mischen ohne Nebenwirkungen*. Eingesehen am 25.01.2018. 2002. URL: <https://idw-online.de/de/news56015>.
- [83] H.E. Bergna, Hrsg. *Colloid Chemistry of Silica*. Bd. 234. 1994.
- [84] B. P. Binks und S. O. Lumsdon. „Stability of oil-in-water emulsions stabilised by silica particles“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (1999), S. 3007–3016.
- [85] *LIBRA®120 Operating Manual*. Carl Zeiss Microscopy GmbH, 73447 Oberkochen.
- [86] R.F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer, New York, USA, 2005.
- [87] R. Winter und F. Noll. *Methoden der Biophysikalischen Chemie*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1998.
- [88] W. Schärtl. *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [89] R. Pecora. „Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids“. In: *Journal of Nanoparticle Research* 2 (2000), S. 123–131.

-
- [90] Y. Li und A.R. Barron. „Dynamic Light Scattering“. In: *Version 1.2: 08.05.2014, 6:00 pm* (2014). URL: <http://cnx.org/content/m50236/1.2/>.
- [91] S. Scherer. *Dynamische Lichtstreuung (DLS) – Versuch zum Fortgeschrittenen Praktikum*. Skript zum Praktikum, Universität Saarland, 2015.

B. Abbildungsverzeichnis

2.1. Zusammenfassung der unterschiedlichen Modelle der elektrischen Doppelschicht; v.l.: Helmholtz-, Gouy-Chapman- und Stern-Modell.	13
2.2. Darstellung der einzelnen Wechselwirkungen V_A , V_R und der resultierenden Gesamtwechselwirkung V_T ohne (links) und mit (rechts) Bornabstoßung V_B	15
2.3. Kinetischer Verlauf des Nanopartikelwachstums nach LaMer und Dinegar. ^[56]	19
2.4. Sol-Gel-Prozess im Vergleich zum Stöber-Prozess; rot: klassischer Sol-Gel-Prozess mit Gelierung; blau: Stöber-Prozess mit Kondensation der Primärpartikel zu Nanopartikeln. ^[59]	21
2.5. Beispiel des Aufbaus der Fluidikchips zur Verwendung in der kontinuierlichen Nanopartikelsynthese; (a): Variante verwendet von Khan et al. 2004 und (b): Variante nach Chung et al. 2011. ^{[62],[63]}	24
2.6. Der hydraulische Durchmesser D_h für verschiedene Geometrien des Rohrquerschnitts. ^[67]	28

2.7. Geschwindigkeit und Schubspannung im Kreisrohr bei laminarer Strömung; mittlere Geschwindigkeit c_m , maximale Geschwindigkeit c_{max} , Schubspannung τ . ^[71]	30
2.8. Unterschied laminarer und turbulenter Rohrströmung a) Bewegung einzelner Partikel; b) Geschwindigkeitsprofile (\bar{c} : zeitlich gemittelt). ^[70]	32
2.9. Moody Diagramm: Zusammenhang des Reibungskoeffizienten λ , der Reynoldszahl Re und der relativen Rauheit ε/D . ^[67]	33
2.10. Schematische Darstellung der Durchmischung per Diffusion zwischen laminaren Flüssigkeitsschichten.	35
2.11. Multi-Lamellen Strömung im interdigitalen Fokussiermischer „SFIMM-V2“. ^[78] ©IMM	39
2.12. CAD-Modell eines am IMM entwickelten SAR Mischers. Links: einzelnes Mischelement; rechts: Kaskade von acht Elementen. ^[79]	40
2.13. Simulation Raupenmischer. ©IMM	41
2.14. Raupenmischer CPMM-V1.2-R600/12; links: Mischstruktur mit 12 Segmenten; rechts: geschlossener Mischer mit fluidischen Anschlüssen. ©IMM	42
2.15. Wirkprinzip des SIMM: zwei gegengerichtete Strömungen A und B werden jeweils in zahlreiche Lamellen aufgeteilt (interdigital), beim Passieren des Schlitzes in der oberen Abdeckung werden die Lamellen im Muster A-B-A-B... wieder zusammengeführt. ^[78]	43

2.16. Schlitz-Interdigitalmischer, Einzelteile (links) und montiert (rechts); (1) Interdigital-Einsatz, Auftrennen der beiden Ströme in einzelne Lamellen; (2) Schlitz-Struktur im Oberteil, Zusammenführen der Lamellen; Fluidische Anschlüsse für Eingang (3) und Ausgang (4). ©IMM	43
2.17. Schematische Zeichnung der mehrschichtigen Düse des Trennschichtmischers. ^[74]	45
2.18. Reaktanden A und B, Trennfluid T; links: Verteilung der Fluide in der Düse; rechts: Fluidschichten nach Austritt aus der Düse.	45
3.1. Einzelteile des Trennschichtmischers (1: Einsatz, 2: Gehäuse).	48
3.2. Aufbau des Trennschichtmischers (1: Blende, 2: Dorn, 3: Zylinder 1, 4: Zylinder 2, 5: Zylinder 3, 6: Zylinder 4, 7: O-Ring, 8: SwageLok [®] -Verschraubung (400-6-2)).	49
3.3. Ausschnitt der Düse mit Bemaßung (in mm).	49
3.4. Längsschnitt der Düse und ihr gemessener Durchmesser.	50
3.5. Querschnitt durch den Mischer und die Erklärung der zweiten Trennschicht.	51
3.6. Das Prinzip des Mischers (vertikale Doppelpfeile symbolisieren die Diffusion).	51
3.7. Bestimmung der Strömung im Trennschichtmischer für den Durchmesser $D_1 = 100 \mu m$	52
3.8. Schematischer Versuchsaufbau mit vier HPLC-Pumpen („Pumpe 1 – 4“) und dem Trennschichtmischer („Mischer“).	53
4.1. Schematischer Versuchsaufbau mit vier HPLC-Pumpen („Pumpe 1 – 4“) und dem Trennschichtmischer („Mischer“).	58

4.2. Ohne Zugabe von NaOH bilden die Silicananopartikel bei pH 7 ein Gel.	60
4.3. Nach NaOH-Zugabe bilden die unstabilierten Silicananopartikel bei pH 11 ein Gel.	61
4.4. PEG ₂₁₋₂₄ -Silan (3 g) stabilisierte SNP (400 nm) bei pH 11. . .	63
4.5. PEG ₆₋₉ -Silan (3 g) stabilisierte SNP (20 nm) bei pH 11.	63
4.6. SNP bei pH 11; F _R Variante II a) (a) und IV a) (b) im Vergleich.	65
4.7. SNP bei pH 11; F _R Variante II b) (a) und IV b) (b) im Vergleich.	66
4.8. PEG ₂₁₋₂₄ -Silan stabilisierte SNP bei pH 11 mit unterschiedlicher PEG-Silan-Menge.	68
4.9. stabilisierte SNP im Vergleich: Zugabe von PEG ₂₁₋₂₄ -Silan mit und ohne Mikromischer.	71
4.10. Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei I _{mit}	75
4.11. Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei I _{ohne}	76
4.12. Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei II _{mit}	77
4.13. Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei II _{ohne}	78
4.14. „I _{mit} “; (0,6 g PEG ₂₁₋₂₄ -Silan mit Mischer zugegeben) nach vier Wochen; 210 nm.	79
4.15. Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei I _{kurz,mit}	81
4.16. Vergleich der Entwicklung über vier Wochen bei I _{kurz,ohne}	82
4.17. „I _{kurz,mit} “; (0,6 g PEG ₆₋₉ -Silan mit Mischer zugegeben) nach vier Wochen; 10 nm-Partikeln.	83
4.18. PEG ₂₁₋₂₄ -Silan (0,6 g) stabilisierte SNP bei pH 11. Im Vergleich: unverdünnt (a) und verdünnt (b).	89
4.19. Vergleich der in dieser Arbeit kontinuierlich hergestellten SNP (a) mit konventionellen Stöberpartikeln ähnlicher Größe (b). .	90

4.20. Beispielergebnis der Reaktion im Batch unter den selben Bedingungen wie in der kontinuierlichen Synthese mit Mikromischer. Stabilisierung mit 0,6 g PEG ₂₁₋₂₄ -Silan.	91
6.1. Allgemeiner schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.	101
6.2. Schematischer Aufbau des TEM LIBRA 120.	102
6.3. Strahlengang durch das TEM LIBRA 120.	103
6.4. Schematischer Aufbau zur Messung der Lichtstreuung.	106
6.5. Definition des Streuvektors \vec{q} ; mit \vec{k}_0 und \vec{k} : Vektor des Anregungs- und Streulichts, θ : Streuwinkel.	106
6.6. Links: Schwankungen der Streuintensität über der Zeit; rechts: zugehörige Autokorrelationsfunktion.	108
6.7. Bestimmung des z-gemittelten Diffusionskoeffizienten durch Interpolation von $D_{app}(q)$ für $q \rightarrow 0$. (abgeändert nach: ^[91])	111
7.1. Schematischer Versuchsaufbau mit vier HPLC-Pumpen („Pumpe 1 – 4“) und dem Trennschichtmischer („Mischer“).	114

C. Tabellenverzeichnis

2.1. Strömungsverhalten in Abhängigkeit der Reynoldszahl bei kreisförmigen Rohrleitungen.	29
3.1. Druckabfall im Trennschichtmischer für den Durchmesser $D_1 = 100\text{ nm}$	55
4.1. Variation der Flussraten	59
4.2. Flussraten für $D_1 = 100\mu\text{m}$	59
4.3. Flussraten für D_2	65
4.4. Vergleich der erhaltenen Partikelgrößen (TEM-Messung) in Abhängigkeit des eingesetzten PEG-Silans.	73
4.5. DLS-Messung der SNP-Größe im Vergleich nach 1 h, 2 Wochen und 4 Wochen. Zugabe von PEG ₂₁₋₂₄ -Silan, I: 0,6 g, II: 1,5 g.	79
4.6. DLS-Messung der „kleinen“ SNP-Größe im Vergleich nach 1 h, 2 Wochen und 4 Wochen. Zugabe von 0,6 g PEG ₆₋₉ -Silan.	83
4.7. Übersichtswerte für PEG ₂₁₋₂₄ -Silan.	86
4.8. Verhältnis von eingesetzter Masse, Partikelanzahl und stabilisierter Oberfläche von PEG ₂₁₋₂₄ -Silan.	86
6.1. Eingesetzte Chemikalienkonzentrationen.	99

7.1. Eingesetzte Chemikalienkonzentrationen für die Synthese.	113
7.2. Eingesetzte Mengen der PEG-Silane.	114
7.3. Eingesetzte Chemikalienkonzentrationen für Versuch AnB009.	115
7.4. Zugabe von HCl.	115
7.5. Eingesetzte Chemikalienkonzentrationen für Versuch AnB014.	116
7.6. Zugabe von H ₂ SO ₄	116
7.7. Druckabfall im Trennschichtmischer	118
7.8. Variation der Flussraten I für D ₁	119
7.9. Variation der Flussraten II für D ₁	120
7.10. Variation der Flussraten für D ₂	121
7.11. Flussraten für Versuch AnB019.	122
7.12. Flussraten für Versuch AnB021.	124
7.13. Flussraten für Versuch AnB025.	125
7.14. Flussraten für Versuch AnB026.	127
7.15. Eingesetzte Chemikalien-Volumina für Versuch AnB023.	129

D. Abkürzungsverzeichnis

A Hamaker-Konstante; Querschnitt; Fläche

A_O Oberfläche

aq in Wasser gelöst

bzw. beziehungsweise

C Interaktionskonstante; Konzentrationsgefälle

c Stoffmengen-Konzentration; Geschwindigkeitsprofil

CMC critical micell concentration

CPMM R600 Raupenmischer, Durchmesser 600 μm

D Durchmesser; Diffusionskoeffizient

d Durchmesser der Nanopartikel; charakteristische Länge

DLS Dynamische Lichtstreuung

E thermische Energie

EU Europäische Union

et al. und andere

F Faraday-Konstante; Fluss

FDA Food and Drug Administration

F_R Flussrate

G freie Enthalpie

g Gramm; Autokorrelationsfunktion

H Abstand

h Stunde; Plancksches Wirkungsquantum

I Ionenstärke

IMM Fraunhofer-Institut für für Mikrotechnik und Mikrosysteme

k kilo; Vektor des Lichts; Konstante

k_B Boltzmann-Konstante

l Liter, Länge

M molar, $\frac{mol}{l}$; molare Masse

m Meter; Masse

min Minuten

ml Milliliter

mm Millimeter

μm Mikrometer

N Anzahl

nm Nanometer

NMR Kernspinresonanzspektroskopie

P Pumpe

p Druck; Impuls

PEG Polyethylenglycol

PEO Polyethylenoxi-Einheit; Polyethylenoxid

PEG_x Polyethylenglycol mit x Wiederholungseinheiten

pH pH-Wert

q Anzahl der Atome pro Volumeneinheit; Streuvektor

r Radius; Abstand

R allgemeine Gaskonstante; Radius; Rest

Re Reynoldszahl

s Sekunde

SAR split and recombine

SIMM-V2 Schlitz-Interdigital-Mischer, Version 2

S_N Nukleophile Substitution

SNP Silicananopartikel

T Temperatur; Trennfluid

t Zeit

TEM Transmissionselektronenmikroskop

TEOS Tetraethylorthosilikat

TMOS Tetramethylorthosilikat

U Umfang

u.a. und andere

V Volumen; Volt

v Strömungsgeschwindigkeit

V_A van-der-Waals-Anziehung

V_B Bornabstoßung

V_R elektrostatische Abstoßung

V_T Gesamtwechselwirkung

vdW von-der-Waals

vgl. vergleiche

v.l. von links

x Abstand

z Ladung

z.B. zum Beispiel

Δ Delta, Differenz

η dynamische Viskosität

γ Oberflächenspannung

κ Kumulant

λ Wellenlänge; Rohrreibungszahl

μ mikro

ν kinetische Viskosität

ρ Dichte

σ Oberfläche

ψ Potential

τ Relaxationszeit

θ Streuwinkel

ξ Druckverlustkoeffizient