

# **„Einfluss der kontinuierlichen Prozessführung auf die Bildung und die Eigenschaften von Nanopartikeln“**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

**„Doktor der Naturwissenschaften“**

im Promotionsfach Chemie

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

**Christoph Schindler**

geb. in Mannheim

Mannheim, 2021

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2015 bis April 2021  
am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
in Kooperation mit dem Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM, Mainz  
angefertigt.

1. Berichterstatter:
2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:





# EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

---

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit von Februar 2015 bis April 2021 unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Michael Maskos am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz in Kooperation mit der Abteilung Nanopartikeltechnologien am Fraunhofer-Institut für Mikrotechnik und Mikrosysteme IMM, Mainz angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass diese Arbeit selbständig von mir verfasst wurde und ich ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle Stellen, die im Wortlaut oder dem Sinn gemäß anderen Arbeiten entnommen wurden, sind durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form weder veröffentlicht noch einer Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Mannheim den

---

Christoph Schindler



*Für meine Familie*

## KURZFASSUNG

---

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung von kontinuierlichen Synthesen für drei unterschiedliche Nanomaterialsysteme. Basierend auf in der Literatur vorgestellten Synthesewegen werden die unterschiedlichen Einflussgrößen auf die Partikelbildung und -eigenschaften bei der Übertragung auf ein kontinuierliches Verfahren detailliert untersucht.

Es fand eine Entwicklung statt für Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel, Cu/ZnO-Nanokatalysatoren und für CdSe und CdSe@ZnS Quantum Dots. Für alle Materialsysteme wurden mehrere Phasen der Prozessentwicklung durchlaufen und die Technik der Mikrofluidik für die Synthese genutzt.

Für die Kupfernanopartikel lag der Fokus auf der Entwicklung von sphärischen Partikeln mit einer Größe < 10 nm. Hierfür wurde eine zweiphasen Liquid-Liquid-Reduktion genutzt. Für mehrere Prozessparameter wurde ein Screening der Synthese durchgeführt. Es wurde das beste Lösemittelgemisch ermittelt, passende Tenside identifiziert, verschiedene Reduktionsmittel untersucht und die Reaktionskinetik umrissen. Mit diesen Erkenntnissen konnte eine Anlage im Mikroplant Maßstab aufgebaut werden, mit welcher Partikel mit einer Größe von etwa 2 nm und einem Durchsatz von 27 g h<sup>-1</sup> hergestellt werden konnten.

Die Kupferpartikel des vorigen Kapitels wurden auf verschiedenen Wegen mit ZnO kombiniert, mit dem Ziel einen wirksamen Katalysator für die Methanolsynthese zu erzeugen. Dabei zeigte sich die Fällung der Partikel in ein Zinkoxalatgel als am aussichtsreichsten. Die Parameter bei der Herstellung des Gels wurden hinsichtlich der Gelstabilität hin optimiert. Anschließend wurden mehrere Katalysatoren hergestellt und auf ihre Wirksamkeit bei der Methanolsynthese untersucht. Dazu wurde sowohl eine Festbett- als auch eine Mikrokanalreaktor genutzt. Die erzeugten Katalysatoren zeigten eine hohe Selektivität für Methanol und gute Langzeitstabilität. Die Produktivität blieb noch hinter der eines kommerziellen Methanolkatalysators zurück. Es konnten jedoch Wege zur Verbesserung des entwickelten Katalysators aufgezeigt werden. Für das beste der entwickelten Materialsysteme wurde eine Anlage aufgebaut mit einem Durchsatz von 200 g h<sup>-1</sup> an Katalysatormaterial.

Zur Herstellung von CdSe Quantum Dots wurde ein innovativer mikrofluidischer Reaktor namens HIMIX in Betrieb genommen. Dieser Kapillarreaktor wurde mit alternativen kontinuierlichen Herstellungssystemen verglichen und zeigte sich als hervorragend für die exakte Prozesskontrolle. Es fand ein Screening der Prozessbedingungen Temperatur und Verweilzeit statt. Mit diesen Daten konnte nicht nur das Intervall der herstellbaren Größen und optischen Eigenschaften festgelegt werden, es wurde auch ein Schema für die gezielte Produktion einer Wunschgröße erarbeitet. Der Einfluss verschiedener Parameter auf die Fluoreszenz dieser Quantum Dots wurde untersucht und erklärt. Durch die Optimierung der Prozessleittechnik konnten die Schwankung der Prozessparameter so weit reduziert werden, dass die mittlere Partikelgröße des Reaktoraufbaus lediglich um etwa eine Elementarzelle schwankt. Es wurde eine Anlage aufgebaut um auf die CdSe Quantum Dots kontinuierlich eine Schale aus ZnS aufwachsen lassen zu können. Hierdurch konnte nicht nur die Quantenausbeute deutlich gesteigert werden, auch das Intervall der herstellbaren Fluoreszenzwellenlängen konnte erweitert werden.

Die Prozessentwicklung in vier Phasen zeigte sich in allen Entwicklungsblöcken dieser Arbeit als sehr gut geeignet um Experimente sinnvoll zu gliedern und schnell zu Ergebnissen zu kommen. Ebenfalls zeigte sich, dass die Mikrofluidik sehr gut geeignet ist, für nasschemische Nanopartikelsynthesen.

## ABSTRACT

---

The present publication deals with the development of continuous syntheses for three different nanoparticle systems. Based on synthetic routes presented in the literature, the different influences on particles formation and particle properties when transferred to a continuous process are investigated in detail.

A development took place for Cu<sup>0</sup> nanoparticles, Cu/ZnO nanocatalysts and for CdSe and CdSe@ZnS quantum dots. Several phases of process development were run through for all material systems and microfluidic technology was used for the synthesis.

For the copper nanoparticles, the focus was on the development of spherical particles with a size <10 nm. A two-phase liquid-liquid reduction was used for this. A screening of the synthesis was carried out for several process parameters. The best solvent mixture was determined, suitable surfactants were identified, various reducing agents were investigated and the reaction kinetics were outlined. With these findings, it was possible to set up a plant on a microfluidic scale, with which particles with a mean size of about 2 nm and a throughput of 27 g h<sup>-1</sup> could be produced.

The copper particles of the previous chapter were combined with ZnO in various ways, with the aim to produce an effective catalyst for the synthesis of methanol. The precipitation of the Cu<sup>0</sup> particles in a zinc oxalate gel proved to be the most promising. The parameters for the synthesis of the gel were optimized with regard to gel stability. Several catalysts were then produced and examined for their effectiveness in the methanol synthesis. Both a fixed bed and a microchannel reactor were used for this purpose. The catalysts produced showed a high selectivity for methanol and good long-term stability. The productivity still lagged behind that of a commercial methanol catalyst. However, ways of improving the developed catalyst could be shown. For the best of the developed material systems, a plant was set up with a throughput of 200 g h<sup>-1</sup> of catalyst material.

An innovative microfluidic reactor called HIMIX was put into operation for the production of CdSe Quantum Dots. This capillary reactor was compared to alternative continuous manufacturing systems and was found to be excellent for precise process control. The process conditions temperature and residence time were screened. With this data, not only could the interval of producible particle sizes and optical properties be determined, but a scheme for the targeted production of a desired particle size was also worked out. The influence of various parameters on the fluorescence of these quantum dots was investigated and explained. By optimizing the process control technology, it was possible to reduce the fluctuation of the process parameters to such an extent that the mean particle size fluctuates by only about one unit cell. A microfluidic plant was built to continuously grow a shell of ZnS on the CdSe Quantum Dots. As a result, not only the quantum yield could be increased significantly, but the interval between the fluorescence wavelengths that could be produced could also be expanded.

The process development in four phases turned out to be very suitable in all development blocks of this work to structure experiments in a meaningful way and to get results quickly. It was also shown that microfluidics is very well suited for wet chemical nanoparticle syntheses.



# INHALT

---

<b>EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG</b> .....	<b>III</b>
<b>Kurzfassung</b> .....	<b>VI</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>VII</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Gliederung .....	2
<b>2 Grundlagen</b> .....	<b>4</b>
2.1 Nanopartikel.....	4
2.2 Nanopartikelsynthesen .....	6
2.2.1 Partikelbildung.....	7
2.2.2 Stabilisation .....	11
2.2.3 Nasschemische Nanopartikelsynthesen.....	12
2.2.4 Mikrofluidik .....	14
2.3 Prozessentwicklung .....	16
2.4 Verzeichnisse Kapitel 2 .....	19
2.4.1 Abbildungen 2 .....	19
2.4.2 Formeln 2.....	19
2.4.3 Literatur 2.....	20
<b>3 Charakterisierungsmethoden</b> .....	<b>22</b>
3.1 Dynamische Lichtstreuung .....	23
3.2 TEM.....	25
3.2.1 EELS.....	26
3.2.2 Bildbearbeitung .....	27
3.3 BET-Messung.....	27
3.4 Spektroskopische Analysenmethoden .....	28
3.4.1 UV/VIS-Spektroskopie .....	28
3.4.2 Fluoreszenzspektroskopie .....	29
3.5 Verzeichnisse Kapitel 3.....	31
3.5.1 Abbildungen 3 .....	31
3.5.2 Tabellen 3 .....	31
3.5.3 Formeln 3.....	31
3.5.4 Literatur 3.....	31

<b>4</b>	<b>Cu-Nanopartikel.....</b>	<b>33</b>
4.1	Einleitung.....	33
4.2	State of the Art.....	34
4.2.1	Polyol.....	34
4.2.2	Reduktive Methoden.....	35
4.3	Material und Methoden.....	38
4.3.1	Experimente im Batch.....	38
4.3.2	Experimente im Kapillarreaktor.....	38
4.4	Ergebnisse und Diskussion.....	40
4.4.1	Wahl einer geeigneten Synthese.....	40
4.4.2	Proto-Experiment.....	42
4.4.3	Charakterisierung der Partikel.....	45
4.4.4	Untersuchung des Reaktionsmediums.....	55
4.4.5	Untersuchung der verwendeten Tenside.....	62
4.4.6	Untersuchung des verwendeten Reduktionsmittels.....	69
4.4.7	Optimale Synthesebedingungen.....	77
4.4.8	Prozessauslegung.....	81
4.5	Fazit.....	110
4.6	Verzeichnisse Kapitel 4.....	112
4.6.1	Abbildungen 4.....	112
4.6.2	Tabellen 4.....	116
4.6.3	Formeln 4.....	117
4.6.4	Literatur 4.....	118
<b>5.</b>	<b>Cu/ZnO-Nanokatalysatoren.....</b>	<b>123</b>
5.1.	Einleitung.....	123
5.1.1.	BioGo Prozess.....	123
5.1.2.	MeOH Synthese.....	124
5.2.	State of the Art.....	126
5.2.1.	Katalysatorherstellung.....	126
5.2.2.	Up-scaling.....	127
5.2.3.	Flow Chemistry.....	127
5.2.4.	Mögliche alternative Syntheserouten für Cu/ZnO-Katalysatoren.....	128
5.3.	Material und Methoden.....	137
5.3.1.	Imprägnieren von ZnO mit Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln.....	137
5.3.2.	Simultane Reduktion von Zn <sup>2+</sup> und Cu <sup>2+</sup> .....	138

5.3.3.	Sequenzielle Reduktion von Cu <sup>2+</sup> und Zn <sup>2+</sup> .....	138
5.3.4.	Lösemittel-Screening für ein Zinkoxalat-Gel .....	138
5.3.5.	Batchweise Herstellung der Zinkoxalat-Cu <sup>0</sup> Präkursors .....	139
5.3.6.	Semi-kontinuierliche Herstellung von Zinkoxalat-Cu <sup>0</sup> -Präkursoren .....	139
5.3.7.	Thermische Behandlung der Katalysatoren .....	141
5.3.8.	Überblick über alle getesteten Katalysatoren .....	142
5.4.	Ergebnisse und Diskussion .....	144
5.4.1.	Auswahl der in dieser Arbeit verfolgten Routen .....	144
5.4.2.	Lösemittelscreening für die Zinkoxalat-Fällung.....	149
5.4.3.	Imprägnierte Cu/ZnO-Katalysatoren .....	155
5.4.4.	Simultan reduzierter Cu/ZnO-Katalysator .....	161
5.4.5.	Sequenziell reduzierter Cu/ZnO-Katalysator .....	162
5.4.6.	Als Zinkoxalat gefällte Cu/ZnO-Katalysatoren .....	164
5.5.	Auslegung einer kontinuierlicher Anlage .....	185
5.6.	Fazit und Ausblick .....	194
5.7.	Verzeichnisse Kapitel 5 .....	198
5.7.1.	Abbildungen 5 .....	198
5.7.2.	Tabellen 5 .....	201
5.7.3.	Formeln 5.....	202
5.7.4.	Literatur 5 .....	202
<b>6</b>	<b>Cadmiumselenid Quantum Dots .....</b>	<b>209</b>
6.1	Einleitung .....	209
6.2	State of the Art .....	217
6.3	Material und Methoden .....	220
6.3.1	HIMIX Reaktor .....	220
6.3.2	Sandwich Reaktor .....	221
6.3.3	Synthese von CdSe Quantum Dots.....	222
6.3.4	Analyse .....	222
6.3.5	Vergleich verschiedener Mischer zur CdSe Synthese.....	223
6.3.6	Vergleich verschiedener Heizsysteme als Reaktor für die CdSe Synthese.....	223
6.3.7	Einflussfaktoren auf die Messung der optischen Eigenschaften von CdSe Quantum Dots 223	
6.3.8	Auslegung der Prozessleittechnik des HIMIX .....	225
6.3.9	Bandbreite der optischen Eigenschaften von CdSe Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor	225

6.3.10	Aufarbeitung von CdSe Quantum Dots mittels gröÙenselektiver Fällung .....	226
6.3.11	CdSe@ZnS Kern-Schale Quantum Dots.....	226
6.3.12	Bandbreite der optischen Eigenschaften von CdSe@ZnS Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor mit anschließendem Sandwichreaktor .....	228
6.4	Ergebnisse und Diskussion .....	229
6.4.1	Vergleich verschiedener Mischer zur CdSe Synthese.....	229
6.4.2	Vergleich verschiedener Heizsysteme als Reaktor für die CdSe Synthese.....	232
6.4.3	Einflussfaktoren auf die Messung der optischen Eigenschaften von CdSe Quantum Dots 236	
6.4.4	Auslegung der Prozessleittechnik des HIMIX .....	255
6.4.5	Bandbreite der optischen Eigenschaften von CdSe Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor	262
6.4.6	Aufarbeitung von CdSe Quantum Dots mittels gröÙenselektiver Fällung .....	273
6.4.7	CdSe@ZnS Kern-Schale Quantum Dots.....	281
6.4.8	Bandbreite der optischen Eigenschaften von CdSe@ZnS Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor mit anschließendem Sandwichreaktor .....	293
6.4.9	Prozessregelung zur automatischen Einstellung der optischen Eigenschaften von CdSe@ZnS Quantum Dots.....	310
6.5	Fazit und Ausblick.....	314
6.6	Verzeichnisse Kapitel 6.....	322
6.6.1	Abbildungen 6 .....	322
6.6.2	Tabellen 6 .....	330
6.6.3	Formeln 6.....	330
6.6.4	Literatur 6.....	331
<b>7</b>	<b>Fazit .....</b>	<b>337</b>



# 1 EINLEITUNG

---

In der vorliegenden Arbeit wurde die Prozessentwicklung dreier anorganischer Nanopartikelsynthesen untersucht. Dabei wurde sich auf technischer Seite der Methodik der Mikrofluidik bedient und für die Planung der Versuchsreihenfolge wurde ein Prozessentwicklungsschema etabliert.

Die beiden Themengebiete Forschung und Entwicklung gehen seit jeher Hand in Hand und werden auch deshalb meist als eine Einheit betrachtet. Dabei liegt der Schwerpunkt der Forschung meist stärker auf dem Erlangen neuer Erkenntnisse und die Entwicklung hat eher die technische Lösung einer gezielten Aufgabenstellung im Fokus. Diese beiden unterschiedlichen Zielen sind jedoch nicht konträr, sondern viel mehr komplementär zu verstehen.

Daher ist es möglich den Untersuchungs- und Optimierungsfokus zu verschiedenen Zeiten des Entwicklungsprozesses unterschiedlich zu setzen. So ist vor allem in der frühen Phase einer Entwicklung der breite Kenntnisgewinn von stärkerer Relevanz. Je weiter eine Entwicklungsprojekt fortschreitet, desto konkreter werden dabei die Ziele und desto ausschlaggebender werden technische Lösungen, in welchen die gewonnen Erkenntnisse umgesetzt werden können. Die Gewichtung zwischen Forschung und Entwicklung verschiebt sich dabei jedoch nicht linear. Immer wieder kommt es im Entwicklungsprozess zu Unwägbarkeiten welche neue Untersuchung notwendig machen. Der Fortschritt einer Prozessentwicklung ist also viel weniger als gerader Ablauf zu verstehen, sondern viel mehr als Wendeltreppe nach oben, bei welcher die einzelnen Disziplinen immer wieder durchschritten werden müssen.



*Abbildung 1-1: Zusammenspiel der einzelnen Disziplinen der chemischen Industrie zu einem Gesamtprozess.*

Einen Bruch in dieser Entwicklungskette hin zum Produktionsprozess stellt dabei häufig die Überführung aus dem Labor in den Pilotmaßstab dar. Dies liegt darin begründet, dass es dieser Stelle häufig dazu kommt, dass die Apparate und Verfahren aus dem Labor in industrielles Equipment übersetzt werden müssen. Gleichzeitig sollen häufig mindestens Teilprozesse von Batch-Ansätzen in ein kontinuierliches Verfahren überführt werden. Das kann dazu führen, dass Parameter nicht eingehalten werden können beziehungsweise neue technische Lösungen gefunden werden müssen.

Um diesen zeitaufwendigen Scale-Up Schritt zu vereinfachen, ist es zweckdienlich teile davon bereits im Labormaßstab umzusetzen. Dazu kann sich der Mikrofluidik bedient werden. Diese bildet bereits

im kleinen Gramm-Maßstab, welche meist in der anfänglichen Laborentwicklung angestrebt wird, die verfahrenstechnischen Möglichkeiten eines kontinuierlichen Prozesses ab. Die Übersetzung der verfahrenstechnischen Grundoperationen in technische Apparate findet also bereits im Labormaßstab statt. So dass beim hochskalieren in die nächste Produktionsgröße tatsächlich nur noch Größenfaktoren optimiert werden müssen.

Ein weiterer Vorteil der Mikrofluidik ist die Möglichkeit Versuchsreihen für einen Parameter in kurzer Versuchszeit durchzuführen. So kann beispielsweise die Reaktionstemperatur in einem Kapillarreaktor stufenweise verändert werden und dabei entsprechend Proben erzeugt werden, ohne dass der gesamte Aufbau oder die angesetzten Vorlagen erneuert werden müsste. Dies verringert nicht nur die Versuchszeit durch Einsparung von Vorbereitungszeit, sondern reduziert auch die Batch-to-Batch Variation die es sonst bei Einzelexperimenten gibt.

Da bei kontinuierlichen Verfahren der Fortschritt einer Reaktion von der zeitlichen Skala in eine Länge entlang der Reaktionsstrecke überführt wird, ist es besonders gut möglich die Reaktionsdauer exakt zu begrenzen. Daher kann die Mikrofluidik besonders bei schnellen Reaktionen glänzen. Diese lassen sich gezielt in einem gewünschten Fortschritt quenchen, in dem die Reaktionsstrecke beendet wird. Ein gutes Beispiel für ein solches gezieltes Quenchen ist das Begrenzen des Partikelwachstums bei der Nanopartikelsynthese. Dieses Fach profitiert von der schnellen Reaktion bei der Partikelbildung, gefolgt von einer Verlangsamung des Wachstums im weiteren Verlauf der Reaktionsstrecke.

Die Nanotechnologie ist dabei noch ein junger Wissenschaftszeig. Viele der Nanopartikelsysteme stehe an der Schwelle aus dem Labor und der Grundlagenforschung in einen Produktionsprozess überführt zu werden. Bei der Prozessentwicklung und dem Scale-Up für nasschemische Nanopartikelsynthesen können dabei gut die Mittel der Mikrofluidik genutzt werden. Eine hohe Kontrolle über die Reaktionstemperatur, ein schnelles Mischen der Reaktionspartner und eine scharfe Begrenzung der Reaktionsdauer stelle die meisten Nanopartikelsynthese als Bedingung.

In dieser Arbeit wird die Prozessentwicklung unter Zuhilfenahme der Mikrofluidik an drei anorganischen Materialsystemen durchgeführt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei nicht auf der Findung einer Synthese für die drei Materialien, sondern auf der Adaption in ein kontinuierliches Verfahren. Dazu gehören die Optimierung und Anpassung der Syntheseparameter, die Analyse, das Scale-Up und ein Down-Stream-Processing zur Endgültigen Gewinnung der Partikel. Auch der Aufbau von Anlagen im mikrofluidischen Maßstab fällt mit in die Entwicklung der drei Prozesse. Es soll geprüft werden, wie sinnvoll die Prozessentwicklung von anorganischen Nanopartikelsynthesen in mikrofluidischen Anlagen umgesetzt werden kann. Dazu werden die verschiedenen Phasen der Prozessentwicklung für mehrere Materialsysteme durchlaufen, wobei sowohl mikrofluidische, kontinuierliche Versuche als auch klassische Batchexperimente zum Einsatz kommen. Die Prozesse sollten über den Zeitraum dieser Arbeit so weit wie möglich auf einen bestimmten Anspruch hin entwickelt werden.

### 1.1 Gliederung

Die vorliegende Schrift gliedert sich wie folgt. Nach dieser kurzen Einführung in die Motivation hinter dieser Arbeit in Kapitel **1 Einleitung** folgt die Erläuterung der für die durchgeführten Versuche relevanten Themengebiete in Kapitel **2 Grundlagen**. Nachfolgend werden in Kapitel **3 Charakterisierungsmethoden** die verwendeten Messmethoden und Geräte mit denen die

durchgeführten Versuche analysiert wurden ebenfalls erläutert. Darauf folgen drei Kapitel die sich mit den durchgeführten Experimenten und der Prozessentwicklung dreier Materialsysteme befassen.

Da es sich bei den drei untersuchten Prozessen jeweils um eigenständige, abgegrenzte Projekte handelt kann jedes der Kapitel geschlossen für sich betrachtet werden. Daher umfasst jedes der drei Ergebniskapitel nochmals eine kurze Einleitung, welche in das spezifische Themengebiet einführt. Ebenfalls in jedem Kapitel findet sich danach eine State-of-the-Art Betrachtung, um aufzuzeigen wo die Forschung des jeweiligen Themas steht und worin das Interesse an einer Prozessentwicklung dabei besteht. Die Aufführung der verwendeten Materialien und Methoden erfolgt ebenfalls nach Themengebieten getrennt. Nach den jeweiligen Ergebnissen und der parallel dazu durchgeführten Diskussion folgt für alle drei Kapitel ein individuelles Fazit.

In Kapitel **4 Cu-Nanopartikel** wird die Prozessentwicklung für metallische Kupfernanopartikel beschrieben. Beginnend mit der Adaption und Anpassung einer Synthese aus der Literatur über die Optimierung der Prozessparameter bis zur Konzeptionierung und Aufbau einer mikrofluidischen Anlage werden die Prozessentwicklungsphasen schrittweise aufgeführt.

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 4 wird im darauf folgenden Kapitel **5 Cu/ZnO-Nanokatalysatoren** ein alternativer Prozess für die Herstellung dieses Katalysators entwickelt. Unter der Verwendung der metallischen Kupfernanopartikel werden Wege aufgezeigt und untersucht wie diese mit der ZnO Komponente kombiniert werden können. Ein Screening der verschiedenen Verfahren sowie einiger Parameter wird aufgeführt und die optimalste der untersuchten Methoden aufgezeigt.

Das dritte Ergebniskapitel **6 Cadmiumselenid Quantum Dots** befasst sich mit der kontinuierlichen Synthese von Halbleiternanopartikeln. Der Prototyp eines neu entwickelten Reaktors wird hierbei für die kontinuierliche Synthese genutzt. Der Herstellungsprozess wird dabei dahingehend entwickelt, dass eine Wunschgröße der Partikel mit einer Genauigkeit im Subnanometerbereich hergestellt werden kann. Dazu wird der Parameterraum des Reaktors und dessen Einflüsse charakterisiert und die Gesamtanlage mit einem Prozessleitsystem ausgestattet.

Abgeschlossen wird diese Arbeit durch Kapitel **7 Fazit** in welches noch einmal darauf eingegangen wird welcher Fortschritt in den drei sehr unterschiedlichen Projekten durch die Prozessentwicklung mit mikrofluidischen Mitteln erzielt werden konnten.

in welches noch einmal darauf eingegangen wird welcher Fortschritt in den drei sehr unterschiedlichen Projekten durch die Prozessentwicklung mit mikrofluidischen Mitteln erzielt werden konnten.

## 2 GRUNDLAGEN

### 2.1 Nanopartikel

Bereits im Jahre 1959 machte Richard Feynman in seinem Vortrag „There’s plenty of Room at the Bottom“ aufmerksam auf die Möglichkeiten Strukturen bis in den atomaren Bereich zu beeinflussen. [1] Obwohl er diesen Begriff nicht gebrauchte, wird ihm nachgesagt mit diesem Vortrag den Keim für die Nanotechnologie gelegt zu haben. Bis heute ist das Feld der Nanotechnologie zu einem eigenständigen Wissenschafts- und Technologiezweig aufgestiegen. Sie ist dabei fächerübergreifend zwischen Physik, Chemie, Biologie und Teilbereichen des Maschinenbaus und der Elektrotechnik angesiedelt. Dabei handelt es sich nicht nur um eine Gebiet welches untersucht wird, die Nanotechnologie gliedert sich wiederum in unterschiedliche Disziplinen auf, die sich mit Strukturen im Nanobereich beschäftigen. So beschäftigen sich ein Teilgebiet mit der Entwicklung kleinster Maschinen, sogenannter Nanobots. Der Teilbereiche der Nanomedizin, der Oberflächentechnik und den neuen Materialien (Advanced Materials) beschäftigen sich hauptsächlich mit der Nutzung der Eigenschaften von Nanotechnologie. Daneben existiert ebenfalls ein großer Zweig, der sich mit der Erzeugung von Nanomaterialien beschäftigt. Die Schwerpunkte der Forschung liegen hierbei auf der Herstellung, der Modifikation und der Charakterisierung von Materialien, deren Ausdehnung sich in mindestens einer Dimension im Bereich von 1 nm – 100 nm bewegt. Je nachdem in wie vielen Richtungen ein nanoskaliger Maßstab des Materials vorliegt wird unterschieden in Filme (2D), Stäbchen (1D) und Partikel (0D).

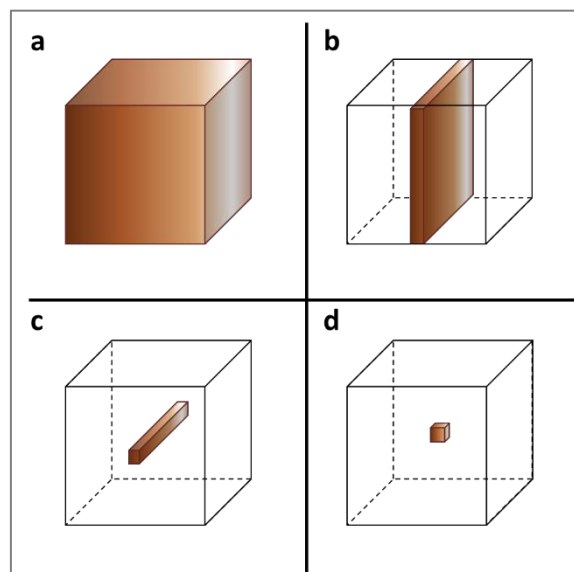


Abbildung 2-1: Raumausdehnung eines Materials verschiedener Dimensionen: a) 3D Bulkmaterial; b) 2D Film; c) 1D Stäbchen; d) 0D Nanoartikel.

Die besonderen Eigenschaften von Nanopartikel lassen sich direkt auf ihre geringe Größe zurückführen. Dabei sind zwei Faktoren besonders ausschlaggebend: zum einen das geringe Volumen und zum anderen die hohe spezifische Oberfläche der Materialien. Durch Extremwerte dieser beiden Größen kommt es dazu, dass sich Nanomaterialien anders verhalten können als das vergleichbare Bulkmaterial.

Durch die erhöhte Oberfläche zeigt auch eine erhöhte chemische Reaktivität durch mehr zugängliche aktive Zentren. Dies kann sich vor Allem in der Entwicklung von Katalysatoren zunutze gemacht werden. Katalysatoren im Nanomaßstab zeigen dabei höhere Reaktionsgeschwindigkeiten

beziehungsweise eine höhere Produktivität pro Katalysatorfläche. Daneben kann sich auch die Oberfläche selbst von der des Bulkmaterials unterscheiden. Dies reicht von veränderten Verhältnissen verschiedener Kristallfacetten, zu einer veränderten Oberflächenladungsdichte bis zur gezielten Belegung der Oberfläche mit funktionellen Gruppen. Dadurch gewinnen Oberflächeneffekte wie die Doppelschicht-Abstoßung oder Van-der-Waals-Kräfte an Bedeutung.

Das geringe Volumen der Nanomaterialien führt ebenfalls zu verändertem Verhalten. Massenbezogene Kräfte wie Sedimentation verlieren an Einfluss. Dadurch können Nanopartikel lange in der Schwebelage bleiben und sich in einem Medium verteilen. Durch den geringen Radius zeigen sie höhere Diffusionsgeschwindigkeiten und können auch durch mikroporöse Systeme diffundieren. Aufgrund des geringen Volumens ist ein neuer Ansatz in der Medizin möglich, bei dem sich die Überwindung der Zellmembran oder sogar Blut-Hirn-Schranke zunutze gemacht wird, um gezielt Medikamente aufzubringen. Ein weiterer Effekt, der sich erst durch die geringe Größe ergibt, ist die spezielle Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen und mit Schwingungen. Während Bulkmaterialien üblicherweise  $\gg$  sind als die Wellenlänge der Strahlung, ist dies bei Nanomaterialien umgekehrt. Dadurch interagieren Nanomaterialien anders mit Licht. Nanoskaliges Zinkoxid ist beispielsweise durchlässig für sichtbares Licht, wodurch eine kolloidale Lösung davon oder ein dünner Film durchsichtig erscheinen. Auch zeigen Nanomaterialien Rayleigh- und Mie-Streuung von Licht.

Neben dem veränderten Verhalten von Nanomaterialien gegenüber dem Bulkmaterial gibt es jedoch auch Effekte, die sich ausschließlich in diesem Maßstab zeigen. So kommt es erst bei sehr kleinen Partikeln zur Ausbildung von Superparamagnetismus. Bei diesem stellt sich ein eigentlich ferromagnetisches Material als paramagnetisch dar. Es richtet sich also in einem Magnetfeld aus und wird angezogen, kann diese Magnetisierung ohne ein äußeres Feld jedoch nicht halten. Die einzelnen Partikel weisen hierbei isolierte magnetische Dipole auf und können nach Beendigung der Magnetisierung unabhängig relaxieren, weshalb eine Ausrichtung und Anziehung wieder aufgehoben wird. Ein Beispiel hierfür sind superparamagnetische Eisenoxidpartikel, die sich als Tracer für Magnetresonanzverfahren oder als lenkbares Ferrofluid nutzen lassen.

Ein weiterer Effekt, der erst bei Nanopartikeln zutage tritt, ist der Größenquantisierungseffekt. Dieser zeigt sich bei Halbleiterpartikeln im einstelligen Nanometerbereich. Durch die starke Reduktion der Größe werden die zugänglichen elektronischen Zustände beeinflusst und es kommt zu einer Veränderung der Bandlücke. Da es hiermit möglich ist Einfluss zu nehmen auf quantenmechanische Effekte, werden die entsprechenden Partikel Quantum Dots (selten auf Deutsch Quantenpunkte) genannt. Zusammen mit der Energie der Bandlücke ändert sich dabei auch die Farbe der Partikel, was sie besonders interessant für photonische Anwendungen macht.

## 2.2 Nanopartikelsynthesen

Da bei Nanopartikeln die Materialeigenschaften von den Partikeleigenschaften abhängen, ist es von besonderer Bedeutung Partikelsysteme zu erzeugen, bei denen möglichst alle Teile die gleichen Eigenschaften aufweisen. Ein System aus Nanopartikeln wird daher zumeist beschrieben durch seinen mittleren Partikeldurchmesser, seine Dispersität, die Einheitlichkeit der Form und Kristallinität. Für das gezielte Einstellen der Materialeigenschaften ist hier eine hohe Homogenität erwünscht. Da viele der Eigenschaften direkt oder indirekt von der Größe abhängen, ist es erstrebenswert bereits bei der Synthese möglichst monodisperse und uniforme Partikel zu erzeugen.

Zur Herstellung von Nanopartikeln gibt es prinzipiell zwei Herangehensweisen:

- Top-Down
- Bottom-Up

Beim Top-Down Ansatz werden aus einer bestehenden Bulkphase Teilchen in Nanogröße abgespalten beziehungsweise größere Partikel weiter verkleinert. Hierbei werden meiste mechanische, elektrische oder lithographische Verfahren genutzt. Als Beispiele können das Mahlen von Stäuben oder die Laserablation genannt werden. Der Vorteil dieser Verfahren ist, dass sie meist bereits existierende Technologien nutzen und daher kostengünstig umgesetzt und skaliert werden können. Bedingt durch ein größeres Ausgangsmaterial ergeben sich dabei aber in den meisten Fällen Partikel mit einer breiten Größenverteilung, die dazu als Aggregate vorliegen.

Dagegen werden durch die Bottom-Up Methode die Nanopartikel auf physikalischem oder chemischem Weg auf atomarer Ebene aufgebaut. Dabei bilden sich zunächst Einzelne Teile, Monomere genannt, die sich zu Clustern und dann zu Partikeln zusammenlagern. Dabei kann die Bildungsreaktion in der Gasphase oder in flüssigen Phasen ablaufen. Beispiele für Reaktionen in der Gasphase ist die plasmagestützte Gasphasenabscheidung, bei der auf einem Substrat ein Material im Nanomaßstab kondensiert wird. In der Flüssigphase finden meist nasschemische Verfahren Anwendung. Bei diesen werden zuvor lösliche Komponenten mittels einer chemischen Synthese in das gewünschte Zielmaterial reagiert. Dabei kommen nahezu alle Reaktionsformen in Frage: von einfacher Fällung durch Änderung des Mediums, über Fällungsreaktionen, Reduktion, Thermolyse oder Polymerisationen. Die nasschemischen Verfahren sind sehr gut dazu geeignet einheitliche Partikeldispersionen zu erzeugen. Der Nachteil sind hingegen erhöhte Kosten durch geringe Konzentrationen, Nebenprodukte und Abfall, sowie eine schlechte Skalierbarkeit.

In dieser Arbeit dieser Arbeit entwickelten Prozesse zielen alle auf die Produktion möglichst homogener Partikel ab. Um dennoch eine schnelle Ausbeute und eine Skalierbarkeit in einen Produktionsmaßstab zu erreichen wird sich der kontinuierlichen Mikrofluidik bedient. Für diese eignen sich vor allem nasschemische Verfahren.

## 2.2.1 Partikelbildung

Die Bildung von monodispersen Partikeln aus übersättigten Fluiden wurde bereits 1950 von Victor K. LaMer theoretisch beschrieben. [2] Das von ihm postulierte Modell, ist auch heute noch Schema zum Beschreiben des Mechanismus bei der Partikelbildung. LaMer ging bei seiner Betrachtung zwar nicht gezielt auf Nanopartikel ein, doch gerade bei diesen zeigt sich das Einhalten des Schemas als besonders hilfreich. Demnach ist die Entstehung von soliden Partikeln aufgeteilt in drei Phasen: Speziesbildung (I), Nukleation (II) und Wachstum (III).

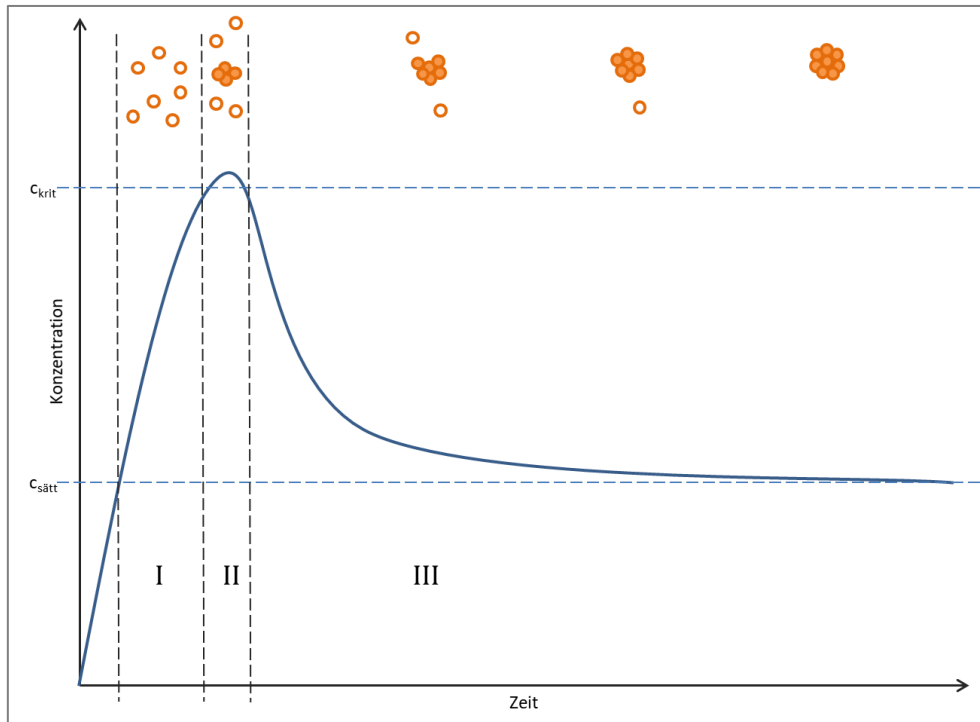


Abbildung 2-2: LaMer-Modell zum Wachstum von Partikeln aus einer übersättigten Lösung.

### I Speziesbildung

In dieser Phase wird aus den gelösten Edukten das Material, aus dem die Partikel bestehen sollen, gebildet und dessen Konzentration im Reaktionsmedium steigt. Dabei kann es sich um Metallatome, Oxide, Kristalle oder sonstige Moleküle handeln, die allesamt in diesem Stadium als Monomere bezeichnet werden. Mit fortschreitender Reaktion nimmt die Konzentration dieser Monomere im Reaktionsmedium zu. Wird dabei die Sättigungskonzentration  $c_{\text{sätt}}$  überschritten, können sich die Monomere auf einem Substrat niederschlagen. Ist kein solches verfügbar, steigt die Konzentration der Monomere weiter an auch ohne, dass es zu einem Niederschlagen kommt. Die Monomere bilden zwar eventuell bereits Cluster, bleiben jedoch gelöst. Wird jedoch die kritische Übersättigungskonzentration  $c_{\text{krit}}$  überschritten, kommt es zur spontanen Selbstnukleation.

### II Nukleation

Keimbildung also das Entstehen einer neuen Phase aus ein bestehenden heraus, kann entweder heterogen oder homogen erfolgen. Von heterogener Keimbildung spricht man, wenn die Keimbildungsbarriere durch eingepfote Fremdkörper hervorgerufen wird (zum Beispiel Impfkristalle). Auf diesen bilden sich die Keime der neugebildeten Phase. Die Nukleation tritt dadurch bereits früher, also bei geringer Übersättigung, ein und in der Regel wird die kritische Konzentration nicht erreicht. Fehlt eine solche Fremdeinwirkung, müssen sich stabile Keime aus den Monomeren selbst bilden.

## Grundlagen

Diese bilden nach ihrer Entstehung fortwährend Cluster, die im Gleichgewicht mit den einzelnen Monomeren stehen, sich also auch wieder auflösen können.

Die gebildeten Keime entstehen spontan und freiwillig, nach Gibbs ist dies mit einer Abnahme der Gibbs-Energie verbunden. [3] Thermodynamisch lässt sich das System mit der klassischen Keimbildungstheorie beschreiben. [4] Dabei wird während der Nukleation von einem isothermen und isobaren Zustand ausgegangen, für die Abnahme der Gibbs-Energie ist also nur die Änderung der chemischen Potentiale der beiden Phasen relevant. Betrachtet werden dabei zwei Phasen, die Monomere in Lösung (l) und in Clustern (s). Darüber hinaus muss beachtet werden, dass zwischen den beiden Phasen eine Grenzfläche besteht, die ebenfalls thermodynamisch beachtet werden muss. Dies geschieht durch Einbeziehung der Oberflächenspannung.

*Formel 2-1: Differenz der freien Gibbs-Energie bei der Nukleation  $\Delta G_N$  in Abhängigkeit der chemischen Potentiale  $\mu$  der beiden Phasen flüssig l und fest s, der Stoffmenge n, und der Oberflächenspannung  $\sigma_c$  eines Partikels der Oberfläche A.*

$$\Delta G_N = (\mu_s - \mu_l) * n + \sigma_c * A$$

Die Differenz der chemischen Potentiale der beiden Phasen ist abhängig von der Übersättigung S an Monomer. Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung lässt sich dies folgendermaßen beschreiben.

*Formel 2-2: Differenz des chemischen Potentials  $\Delta\mu$  bei der Nukleation von Keimen in Abhängigkeit der Temperatur T und der Übersättigung S.*

$$\Delta\mu = -k_B T * \ln(S)$$

Mit

*Formel 2-3: Berechnung der Übersättigung S in Abhängigkeit der Konzentration c und der Sättigungskonzentration  $c^*$ .*

$$S = \frac{c}{c^*}$$

Beide Teile der resultierenden Gleichung lassen sich auch in Abhängigkeit vom Clusterradius r formulieren. Der erste Term wird auch Volumenterm genannt, hier nimmt die Gibbs-Energie mit dem Radius in dritter Potenz ab. Der zweite Term ist der Oberflächenterm, hierbei nimmt die Gibbs-Energie quadratisch zu.

*Formel 2-4: Differenz der freien Gibbs-Energie bei der Nukleation  $\Delta G_N$  in Abhängigkeit der Temperatur T, der Konzentration c und Sättigungskonzentration  $c^*$ , der Dichte  $\rho$  und der Molmasse M, der Oberflächenspannung  $\sigma_c$  und des Keimradius r.*

$$\Delta G_N = \underbrace{-k_B T * \ln\left(\frac{c}{c^*}\right) * \frac{\rho}{M} * \frac{4}{3} \pi * r^3}_{\text{Volumenterm}} + \underbrace{\sigma_c * 4\pi * r^2}_{\text{Oberflächenterm}}$$

Bei sehr kleinen Clustern überwiegt der Oberflächenterm. Für diese ist es thermodynamisch günstiger ihren Radius zu verringern, sich also wieder aufzulösen. Wird jedoch ein kritischer Radius überschritten, ist es für die Cluster energetisch günstiger weiter zu wachsen. Stabile Nuklide entstehen. Dies zeigt sich in der Auftragung der Gibbs-Energie gegen den Partikelradius als Maximum.

## Grundlagen

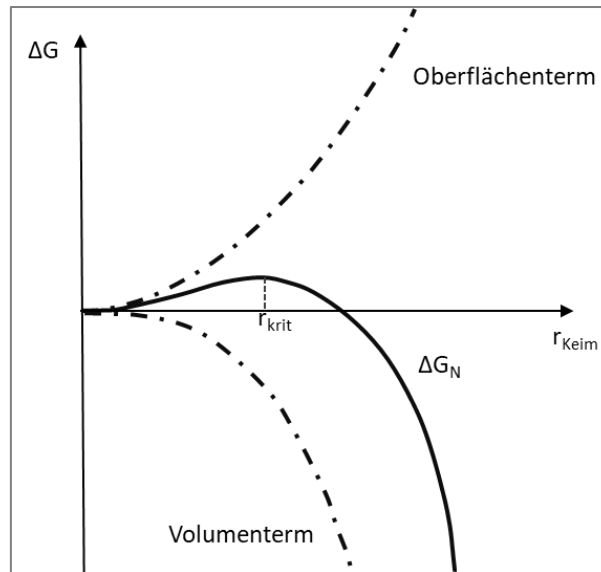


Abbildung 2-3: Verlauf der freien Gibbs-Energie bei der Keimbildung, bedingt durch die Verläufe des Oberflächenterms und des Volumenterms.

Wie für einen Wendepunkt üblich gilt am Punkt des kritischen Clusterradius mit der maximalen Keimbildungsenergie folgende Beziehung:

Formel 2-5: Thermodynamische Bedingung am kritischen Radius bei der Nukleation.

$$\frac{\delta(\Delta G_N)}{\delta r} = 0 = -\Delta\mu * 4\pi * \frac{\rho}{M} * r^2 + \sigma_c * 8\pi * r$$

Damit lässt sich der kritische Radius ermitteln, den stabile Partikel mindestens haben müssen, um sich nicht wieder aufzulösen.

Formel 2-6: Berechnung des kritischen Kernradius bei der Nukleation in Abhängigkeit der Oberflächenspannung  $\sigma_c$ , der Molmasse  $M$ , der Temperatur  $T$ , der Dichte  $\rho$  und der Sättigung  $S$ .

$$r_{\text{krit}} = \frac{2\sigma_c * M}{k_B T * \ln(S) * \rho}$$

Die Mindestgröße der stabilen Keime und damit auch die kleinste Größe der gebildeten Partikel ist somit abhängig von der Übersättigung. Um möglichst kleine Partikel zu erzeugen, wie es in der Nanopartikeltechnik häufig ein Ziel ist, muss eine möglichst hohe Übersättigung erreicht werden. Damit dies erreicht werden kann sollte eine hohe Konzentration an Monomeren gebildet werden, bevor es zur Nukleation kommt. Eine schnelle Reaktionsgeschwindigkeit ist also von Vorteil.

Ebenfalls von Bedeutung ist die Keimbildungsrate. Diese gibt an, wie viele Keime pro Volumen und Zeit gebildet werden.

Formel 2-7: Nukleationsgeschwindigkeit  $J_N$  in Abhängigkeit des Nukleationsfaktors  $A_N$ , der Keimbildungsarbeit für Kerne des kritischen Radius  $\Delta G_N^*$  und der Temperatur  $T$ .

$$J_N = A_N * e^{\frac{-\Delta G_N^*}{k_B T}}$$

Wie schnell Nuklide entstehen ist ausschlaggebend für die spätere Größe der finalen Partikel. Bei einer schnellen Nukleation entstehen gleichzeitig viele Nukleationszentren auf die sich vorhandenen Monomere verteilen. Bei langsamer Nukleation steht jedem Keim eine größere Menge an Monomer zur Verfügung, die Partikel werden größer. [5]

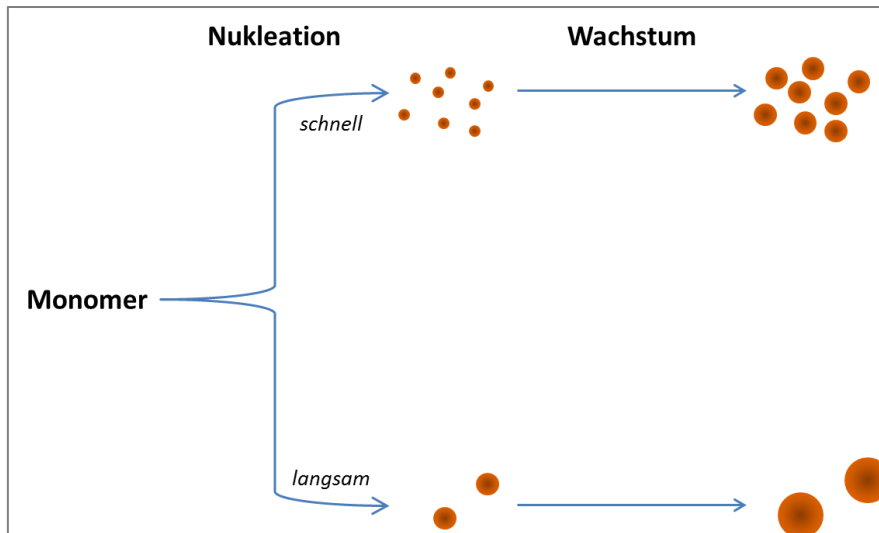


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung des Einflusses der Nukleationsgeschwindigkeit auf Partikelgröße.

Nach der spontanen Nukleation nimmt die Anzahl der Teilchen nur noch geringfügig zu. Dies bedeutet nicht, dass die Bildung der Monomere gestoppt ist oder die Sättigungskonzentration wieder unterschritten wurde. Viel mehr ist es so, dass neugebildetes Material vermehrt auf bereits vorhandene Partikel aufwächst und nur noch verringert neue Kerne gebildet werden. Die Entwicklung der Teilchenzahl folgt während der Nukleation dabei einer S-Kurve.

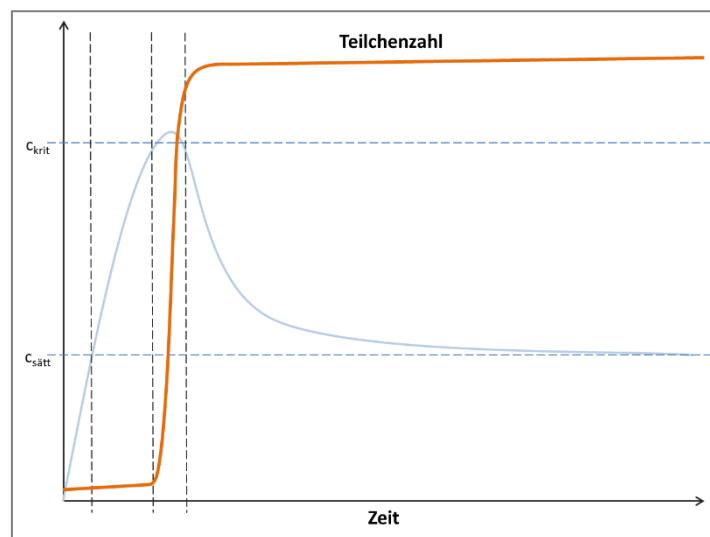


Abbildung 2-5: Entwicklung der Zahl der gebildeten Kerne während der Nukleation.

### III Wachstum

Nachdem sich während der Nukleationsphase Kerne gebildet haben, wachsen diese im weiteren Verlauf der Partikelbildung an. Dies kann auf mehrere Mechanismen zurückgeführt werden. Zunächst werden weitere Monomere gebildet, sofern die Reaktion noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Diese diffundieren durch das Medium hin zu den bereits gebildeten Kernen und wachsen auf diese auf.

Doch auch bereits vollständige Partikel unterliegen nach der Beendigung der Reaktion noch weiterem Wachstum. Zum einen kann es zur sogenannten Ostwald-Reifung kommen. [6] Bei dieser kommt es dazu, dass sich kleinere Partikel zugunsten größerer Partikel auflösen. [7] Dies liegt darin begründet, dass kleinere Partikel auf Grund einer höheren Grenzfläche eine höhere Löslichkeit aufweisen. Durch diesen Gibbs-Thomson-Effekt kommt es zu einer Diffusion von Materie hin zu größeren Partikeln.

Daneben kann es auch zur Koaleszenz der Partikel kommen, wenn diese sich zu nahe kommen. Dies kann so weit fortschreiten, dass es zum Ausfallen der Partikel kommt. Um dies zu vermeiden müssen die Partikel durch abstoßende Kräfte ausreichend separiert und somit stabilisiert werden.

## 2.2.2 Stabilisation

Um Partikel daran zu hindern zu Agglomerieren gibt es unterschiedliche Arten der Stabilisierung. Dabei wird unterschieden in elektrostatische Stabilisierung, sterische Stabilisierung und die Mischform der elektrostatischen Stabilisierung. Die Wahl der geeigneten Stabilisierung hängt dabei nicht nur von den hergestellten Partikeln selbst, sondern auch vom Dispergiermedium ab. In polaren Lösemitteln empfiehlt sich eher die elektrostatische Stabilisierung, in unpolaren Lösemitteln ist die sterische Stabilisierung zu bevorzugen.

### 2.2.2.1 Elektrostatische Stabilisierung

Von elektrostatischer Stabilisierung spricht man, wenn die Oberfläche der Partikel mit Ladung versehen ist. Diese Oberflächenladung wird in polaren Lösemitteln durch die Gegenionen kompensiert, was zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Nähern sich nun zwei Partikel an, kommt es zur Anziehung durch Van-der-Waals-Kräfte. Gleichzeitig nähern sich jedoch auch die elektrochemischen Doppelschichten weiter an, durch die Ladungsgleichheit kommt es dabei zu einer Abstoßung. Die Stabilität solcher Systeme wird mit der DLVO-Theorie beschrieben, die in Abbildung 2-6 graphisch dargestellt ist. [8–10]

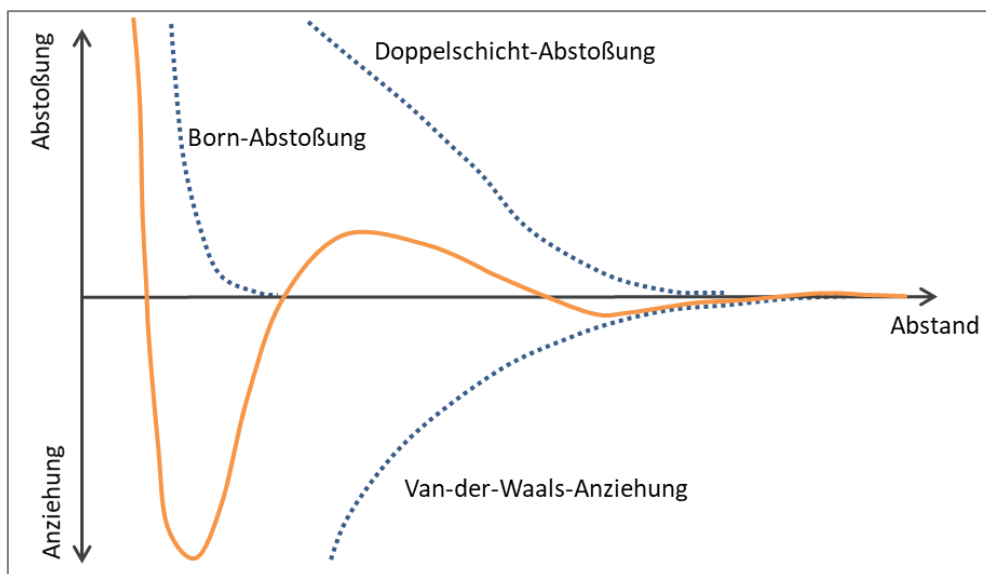


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der elektrostatischen Stabilisierung von Partikeln nach der DLVO-Theorie.

Die Koagulation der Partikel wird durch eine Energiebarriere verhindert, die aufgebracht werden muss, um die elektrochemische Doppelschicht zu überwinden. Die Stärke der Doppelschicht kann dabei durch die Elektrolytkonzentration beeinflusst werden. So dass es bei hohen Salzkonzentrationen, zum Ausfallen der Partikel kommen kann. Auch höhere Temperaturen begünstigen das Überwinden der Energiebarriere, daher halten sich elektrostatisch stabilisierte Kolloidlösungen besser bei niedrigen Temperaturen.

### 2.2.2.2 Sterische Stabilisation

Bei der sterischen Stabilisation werden Additive genutzt um die Partikel dispergiert zu halten. Diese lagern sich auf der Oberfläche der Partikel an und binden dort durch Adsorption oder sogar kovalent an. Zur sterischen Stabilisierung werden dabei meist langkettige oder große Moleküle verwendet, wie Polymere oder Aliphaten. Diese Moleküle ragen in das Dispersionsmedium hinein. Das Koaleszieren der Partikel wird durch ein verschränken und Abstoßen der Stabilisatoren verhindert. Da sich die Stabilisatoren im unverschränkten Zustand freier entfalten können, spricht man auch von entropischer Stabilisierung. Wie gut die Partikel stabilisiert sind hängt auch dabei vom jeweiligen Lösemittel ab. Außerdem von der Art und der Konzentration des Stabilisatoren. [11]

Handelt es sich bei den Stabilisatoren um Amphiphile kann es zum Auftreten von elektrosterischer Stabilisation kommen. Bei dieser Kombination der beiden Stabilisationsarten sind die Partikel mit den Stabilisatoren belegt, die Äußerste Schicht dieser Moleküle trägt jedoch eine Ladung. Dies kann der Fall sein, wenn die Tenside mit dem lipophilen Teil an die Partikel binden und der hydrophile Teil in das Medium ragt und dissoziiert. Auch die Ausbildung einer Tensiddoppelschicht ist möglich.

Typische Tenside, die zur Stabilisierung von Nanopartikeln verwendet werden, sind Ölsäure (OIAc), Natriumdodecylsulfat (SDS), Natriumdioctylsulfosuccinat (Aerosol-OT, AOT), Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) oder Oleylamin (OIAm).

## 2.2.3 Nasschemische Nanopartikelsynthesen

### 2.2.3.1 Thermolyse

Bei der wird die Zersetzung von Ausgangsstoffen genutzt, um gezielte Produkte darzustellen. Dies kann beispielsweise genutzt werden, um Halbleiterkristalle zu erzeugen. Diese werden zunächst als metallorganische Verbindungen in hochsiedenden Lösemitteln gelöst. Die Synthese findet anschließend bei Temperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur dieser Verbindungen statt. Dadurch kommt es zur Freisetzung der Ionen, welche zu den gewünschten Kristallen reagieren. Durch eine geeignete Wahl der Präkursoren, sind diese in der Lage auch als Stabilisatoren zu wirken, wodurch eine sofortige Belegung der Partikel gewährleistet wird. Eine besondere Form der Thermolyse stellt die Reaktion in überkritischen Medien dar. [12]

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei der Thermolyse stark über die Reaktionstemperatur bestimmt. Sie ist daher einer der Hauptfaktoren für die Größe der erzeugten Nanopartikel. Wobei das nachfolgende Wachstum ebenfalls beeinflusst ist von der Verweilzeit bei der Reaktionstemperatur. Um Nukleation und Wachstum voneinander zu trennen, um möglichst monodisperse Partikelverteilungen zu erzeugen, ist es möglich das Wachstum bei einer niedrigeren Temperatur durchzuführen. Durch das Absenken der Temperatur kurz nach der Keimbildung, werden keine neuen Keime mehr gebildet, sondern die vorhandenen Zentren wachsen nur noch an. Nach Erreichen einer Wunschgröße kann die gesamte Reaktion durch starkes Abkühlen gequenchet werden. Dadurch ist das gezielte einstellen ein Partikelgröße möglich.

Sollen Partikel einer bestimmten Kristallstruktur oder Form hergestellt werden, erfolgt dies bei der Thermolyse hauptsächlich über die Wahl des Synthesemediums. Dazu gehören bestimmte Tenside, die bei der Präkursorbildung eingesetzt werden oder dem Synthesemedium zugesetzt werden.

### 2.2.3.2 Dispersionen

Dispersionen umfassen alle mehrphasigen Systeme, bei denen die beteiligten nichtmischbaren Phasen dennoch ineinander verteilt vorliegen. Dabei existiert üblicherweise eine Phase im deutlichen Überschuss, diese wird kontinuierliche Phase genannt. Die anderen Phasen sind hierin feinverteilt und nennen sich disperse Phasen. Auch wenn beide Phasen generelle alle Aggregatzustände aufweisen können, werden für diese Arbeit nur Dispersionen mit einer flüssigen, kontinuierlichen Phase betrachtet. Darunter sind besonders zwei Vertreter interessant: Emulsionen mit einer flüssigen, dispersen Phase; und Suspensionen mit einer festen, dispersen Phase.

Da die in dieser Arbeit hergestellten Nanopartikel nach der Synthese in einer flüssigen Phase stabilisiert vorliegen, handelt es sich bei ihnen strenggenommen um Suspensionen. Wegen der geringen Größe und des teilweise unterschiedlichen Verhaltens haben sich hierfür jedoch die Begriffe kolloidale Lösung oder Sol etabliert, um eine Unterscheidung zu echten Lösungen und Suspensionen zu ermöglichen. Kolloidale Lösungen sind durch die Größe der dispersen Phase definiert. Unterhalb von 1 nm geht man von echten Lösungen aus, während man oberhalb von 1  $\mu\text{m}$  von Suspensionen spricht. Auch optische Eigenschaften können zu Unterscheidung herangezogen werden. So kommt es bei Suspension zu einer Eintrübung der Mischung durch klassische Streuung oder Mie-Streuung. Kolloidale Lösungen wirken dagegen auch unter dem Mikroskop homogen und durchsichtig. Auch hierbei tritt eine Streuung des Lichts auf, sind die streuenden Teilchen jedoch kleiner als die Wellenlänge des Lichts spricht man von Rayleigh-Streuung, welche stärker abhängig von der Wellenlänge ist.

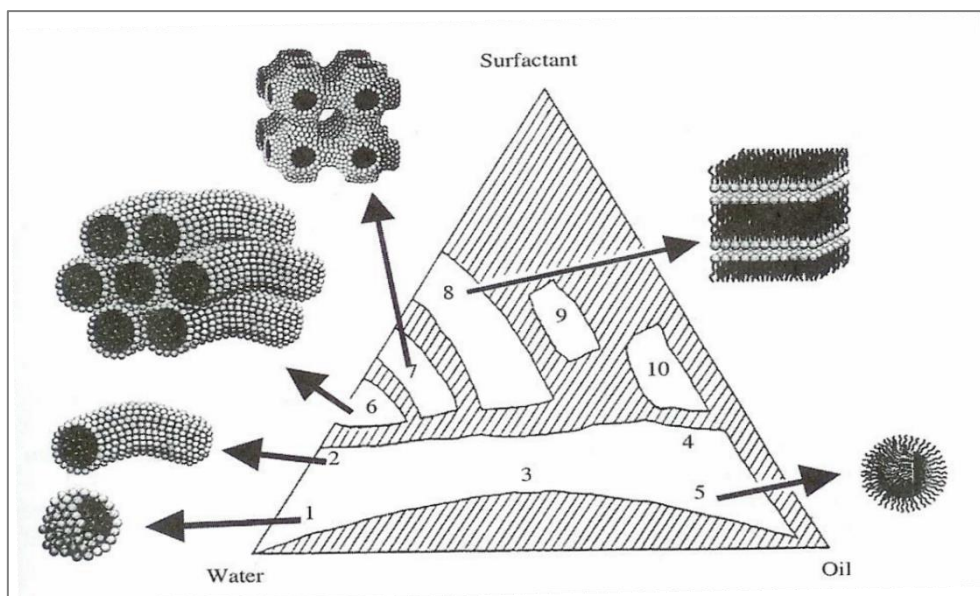


Abbildung 2-7: Schema unterschiedlicher mizellarer Strukturen in Abhängigkeit der Zusammensetzung einer Emulsion nach Zhang et. al. [13]

Um die disperse Phase in der kontinuierlichen Phase zu stabilisieren bedarf es eines vermittelnden Additives. Bei diesen Hilfsstoffen handelt es sich, wie bei oben aufgeführten sterischen Stabilisation von Nanopartikeln, um amphiphile Moleküle. Durch diese Eigenschaft lagern sie sich an der Grenzfläche zwischen den Phasen an und setzen dabei die Grenzflächenspannung herab. Wird die Konzentration dieser Tenside über die sogenannte kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) erhöht, besteht die Möglichkeit, dass sich die Tenside zu kugelförmigen Assoziationskolloiden zusammenlagern. Durch diese Mizellen genannten Strukturen, können organische Tröpfchen in einem wässrigen Medium stabilisiert werden. Die Größe solcher Mizellen ist von der Tensidkonzentration und den umgebenden Medien abhängig, liegt jedoch meist im Nanometerbereich. Wird die CMC deutlich

stärker überschritten, kann es auch zur Ausbildung höherer Strukturen kommen. Darunter Doppelschichten und Liposomen oder Stäbchen die sich zu Flüssigkristallen anordnen.

Diese Mizellen können bei der Nanopartikelsynthese als Reaktionsräume genutzt werden. So ist es möglich zwei Komponenten, die zur Reaktion gebracht werden sollen, getrennt voneinander zu dispergieren und anschließend beide Dispersionen zu durchmischen. Zur Reaktion kommt es dann durch die Kollision der passenden Mizellen. Alternativ kann eine der Komponenten in den Mizellen vorliegen, während der zweite Reaktionspartner gelöst in der kontinuierlichen Phase vorliegt. In beiden Fällen kommt es durch den begrenzten Reaktionsraum innerhalb der Mizellen zu einer begrenzten Partikelgröße nach der Reaktion. Auch die Form der synthetisierten Partikel lässt sich durch die Form der Mizellen beeinflussen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei der Synthese in Emulsionen durch mehrere Faktoren bestimmt. Die Temperatur spielt eine große Rolle, doch auch die Konzentration der einzelnen Reaktionspartner und die Durchmischung spielen eine Rolle. Die Größe der Partikel wird zudem durch die Konzentration des Tensids beeinflusst. Üblicherweise werden die Reaktionen in Emulsionen bei moderaten Temperaturen durchgeführt, was ein Quenchen durch Abkühlung erschwert. Dadurch ist auch die Trennung von Nukleation und Wachstum bei der Partikelbildung erschwert. Jedoch werden bereits durch die Mizellbildung möglich Nukleationszentren vorgegeben, sodass die Partikelgröße und Form bereits vor der Synthese beeinflusst werden kann.

### 2.2.4 Mikrofluidik

Mikrofluidik ist ein Teilgebiet der Flow Chemistry, bei welcher die Herstellungsverfahren kontinuierlich in Anlagen und Apparaten mit verkleinerten Dimensionen durchgeführt werden. Sie bildet damit ein Bindeglied zwischen der klassischen Laborarbeit, bei der die Versuche typischer Weise im Batch durchgeführt werden und der industriellen, kontinuierlichen Betriebsweise. Dabei entsprechen die verarbeiteten und produzierten Volumina in etwa den Labormaßstäben, die Vorgehensweisen und Apparate finden ihr Pendant in der Industrie. Dadurch kann die Mikrofluidik genutzt werden um bereits im Labor versuche zu kontinuierlichen Herstellungsmethoden durchzuführen.

Bei der kontinuierlichen Betriebsweise entspricht die Reaktionszeit einer Synthese der Verweilzeit im Rohrreaktor. Diese wird durch die Flussrate und das Innenvolumen des Rohres bestimmt. Hierin besteht der Unterschied zum Batchreaktor. Bei diesem hat das gesamte Reaktorvolumen zu einem bestimmten Zeitpunkt eine bestimmte Zusammensetzung, diese ändert sich über die Betriebsdauer des Reaktors stetig. Im kontinuierlichen Rohrreaktor hat jeder Ausschnitt des Reaktors über die gesamte Betriebszeit die gleiche Zusammensetzung, jedoch schreitet die Reaktion von Segment zu Segment der Länge nach fort. Verschiedene Temperaturen während der Reaktion werden nicht durch ein Aufheizen und Abkühlen des Reaktionsrohres verwirklicht, sondern durch verschiedene Temperaturzonen. Dadurch werden kontinuierliche Anlagen üblicherweise in einem „Steady-State“ betrieben, die jeweilige Temperatur und Druck verändern sich also nicht. Die hergestellte Produktmenge wird beim kontinuierlichen Betrieb in erster Linie nicht über das Reaktorvolumen bestimmt, sondern über die Betriebsdauer. Verschiedene Chargengrößen lassen sich also gut verwirklichen, ohne einen über- oder unterdimensionierten verwenden zu müssen.

Die Vorteile der kontinuierlichen Betriebsweise lassen sich darauf zurückführen, dass zu einem bestimmten Zeitpunkt und an einer bestimmten Stelle des Reaktors nur ein begrenztes Volumen verarbeitet wird. [14] Dies hat auch auf Sicherheitsaspekte einen Einfluss. So bietet ein kleineres Volumen an sich ein kleineres Gefährdungspotenzial was einen Austritt oder eine spontane Expansion

angeht. Daneben ist auch die Masse des Reaktors groß im Vergleich zum enthaltenen Volumen, so dass ein Ausreißen der Temperatur abgeschwächt wird. Was ebenfalls plötzlicher Ausreißer und einem Durchgehen der Reaktion entgegenwirkt ist die stabile Betriebsweise, bei welcher Temperaturspitzen schneller auffällig werden. Durch die geringen Volumina und die vergleichbar hohe Reaktorfläche sind schnelle Temperaturänderungen und schnelles Mischen möglich.

Die Mikrofluidik im speziellen reduziert das verarbeitete Volumen noch weiter. Typischerweise kommen Kapillaren als Reaktionsräume zum Einsatz. Diese weisen Innendurchmesser von 100  $\mu\text{m}$  bis etwa 6 mm auf, so dass sich das Reaktionsvolumen im Größenordnungsbereich von ml bewegt. Dadurch ist das Oberfläche zu Volumen Verhält noch stärker ausgeprägt und es lässt sich noch schneller eine Temperaturänderung vollziehen. [15] Durch die geringen Dimensionen herrschen in mikrofluidischen Anlagen jedoch meist laminare Strömungsverhältnisse vor. Dies erschwert die Homogenisierung des Reaktionsgemisches, da in der Reaktionsstrecke selbst Mischung nur über Diffusion erfolgt. Um dem entgegenzuwirken bedient sich die Mikrofluidik spezieller Mikromischer verschiedenster Bauform und Funktionsweise. [16]

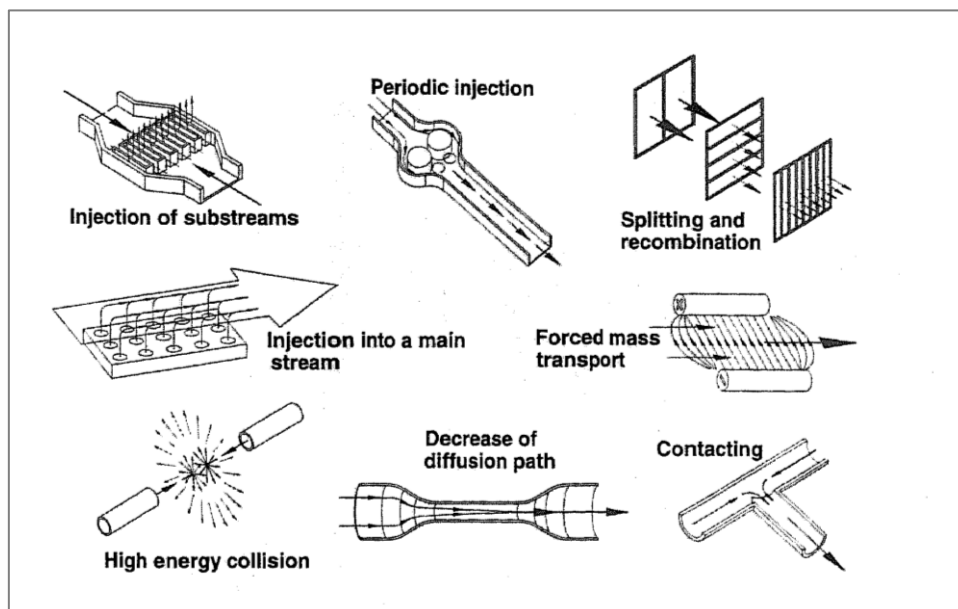


Abbildung 2-8: Funktionsweisen verschiedener Mikromischer nach Hessel et. al. [16]

Für diese Arbeit wurden vorwiegend drei unterschiedliche Mischer verwendet, die auf verschiedenen Mischprinzipien beruhen. Diese sind der T-Mischer, der Raupenmischer und der Interdigitalmischer. Die im Folgenden kurz erläutert werden.

Die einfachste Bauform eines Mikromischer stellt der T-Mischer dar. Bei diesem erfolgt die Mischung der eingehenden Komponenten durch eine Kollision (Contacting) und Umlenkung der beiden Prozessströme. Dadurch werden Turbulenzen erzeugt, welche die Durchmischung der Komponenten bewirken. Zum Einsatz kamen T-Mischer der Firma VICI Valco.

Daneben wurde auch ein Raupenmischer eingesetzt. Bei diesem wird die Mischwirkung durch eine Kombination des Split-and-Recombine Prinzips und stetiger Turbulenz durch Umlenkung bewirkt. Bei Split-and-Recombine wird ein Flüssigkeitsstrom geteilt und anschließend wieder zusammengeführt, es folgt eine erneute Trennung usw. [17] Zum Einsatz kam in dieser Arbeit ein Raupenmischer CPMM-R300 des Fraunhofer IMM mit einem Innendurchmesser von 300  $\mu\text{m}$ .

Ebenfalls in dieser Arbeit verwendet wurde eine Interdigitalmischer. Bei diesem Mischprinzip werden die beiden zu mischenden Prozessströme in Lamellen aufgeteilt und alternierend wieder zusammengeführt (Injection of substreams). Die beiden Ströme werden also fein ineinander verzahnt, wodurch die Diffusionswege stark verkürzt werden. Noch weiter kann dieser Effekt verstärkt werden, indem auf das Zusammenführen eine Fokussierung folgt. Bei dieser wird der Kapillardurchmesser stark verengt, was zu noch schmalere Lamellen führt. Es kamen zwei Modelle dieses Mischprinzips zum Einsatz, der SIMM-V4 und die Hochdruckvariante HPIMM. Beide stammen aus dem Portfolio des Fraunhofer IMM.

Wegen der guten Möglichkeiten die Prozessparameter genau einzustellen und der Möglichkeit schnelle Änderungen der Reaktionsbedingung vorzunehmen, eignet sich die Mikrofluidik hervorragend für die Herstellung von Nanopartikeln. [18,19] Wobei die meisten publizierten Ansätze in sehr kleinen Maßstäben arbeiten, beispielsweise in mikrofluidischen Chip. Doch auch für die Entwicklung eines Scale-Ups eignet sich die Mikrofluidik. Da es möglich ist Prozesse schrittweise in einen größeren Maßstab und sich viele der relevanten Prozessparameter in Screenings schnell untersuchen lassen. [20]

### 2.3 Prozessentwicklung

Der Begriff der Prozessentwicklung umfasst eine große Zahl an Interpretationen und Bedeutungen, die sich auf verschiedene Bereiche der Produktentstehung beziehen. So reichen die Definitionen von der reinen Erarbeitung einer technischen Lösung für eine vorhandene Problemstellung bis zum gesamten Konzept der Problemidentifikation hin zum Endprodukt. [21] Auch ist nicht klar getrennt zwischen der Prozessentwicklung und der Prozessoptimierung. Beide Disziplinen haben als Ausgangsziel einen Prozess der in der Lage ist eine Problemstellung möglichst effizient zu lösen. Die deutlichste Unterscheidung kann wohl dadurch getroffen werden, dass die Prozessoptimierung auch an einem bereits etablierten Prozess vorgenommen werden kann, während die Prozessentwicklung eine Lösung für eine neue Problemstellung erarbeitet.

In dieser Arbeit wird der Begriff Prozessentwicklung für alle Schritte und Maßnahmen verwendet, die zur Bereitstellung einer technischen Lösung für eine Problemstellung dienen. Diese Problemstellungen reichen dabei von der Frage einer möglichen Umsetzung mit den Mitteln der Mikrofluidik, über die Suche nach alternativen Herstellungsansätzen hin zur vollen Automatisierung einer Anlage für ein bereits vorhandenes Verfahren.

Grob wird der Fortschritt bei der Prozessentwicklung dabei in mehreren Phasen durchgeführt, welche in Abbildung 2-9 als Fortschrittsdiagramm dargestellt sind. Zu Beginn der Entwicklung steht der Kreativansatz zur Ideenfindung, welche zur Lösung der Problemstellung dienen können. Dies beinhaltet ausdrücklich auch die Recherche der einschlägigen und erweiterten Literatur, um Lösungsansätze verwandter oder fremder zu adaptieren oder kombinieren. In dieser Phase liegt das Innovationspotenzial der Entwicklung. Es kommt zu einer hohen Rate an Trial-and-Error Versuchen, welche gegeneinander abgewogen werden. Bis ein geeigneter Ansatz gefunden ist, welcher mit einem Prototypen den Abschluss dieser Phase bildet. Dabei bezieht sich der Begriff Prototyp sowohl auf ein erstes, reproduzierbares Syntheserezept, einen Versuchsaufbau oder eine Modellsubstanz.

## Grundlagen

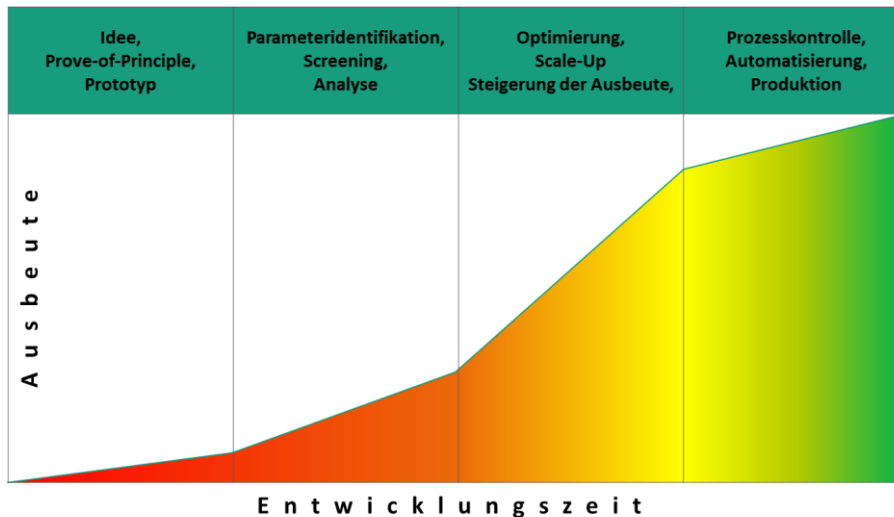


Abbildung 2-9: Phasen der Prozessentwicklung. (Veränderter Entwurf nach [22]).

In der zweiten Phase der Prozessentwicklung kommt es zur Untersuchung des Prototyps. In dieser Phase wird festgelegt, welche Analysemethoden sich dazu eignen, die gewünschten Prozessziele zu beurteilen. Dazu werden in dieser Phase mannigfaltige Untersuchungen angestellt und miteinander verglichen, um entscheiden zu können, welche Methode möglichst effizient zu einer belastbaren Aussage zu führen. Sinnvoll ist es in dieser Phase daher auch, Beziehungen verschiedener Messmethoden und -ergebnisse zueinander in Beziehung zu setzen. Dies eröffnet die Möglichkeit, Messmethoden zu nutzen, welche zwar keine direkte Aussage über die angestrebten Parameter treffen, jedoch mit diesen in Beziehung stehen, beispielsweise das Verhältnis der Oberfläche zur katalytischen Aktivität. Mittel der Wahl hierbei ist ein Screening der Prozessparameter. Dadurch kann sowohl Erkenntnis über die Einflussfaktoren des Prozesses gewonnen werden, als auch eine Spanne von Ergebnissen erzeugt werden, die zur Validierung der Messmethoden dienen. Dieses Screening kann je nach Anwendungsfall als stichprobenhafte Änderung einzelner Parameter erfolgen (One-at-a-Time) oder auch mit den Mitteln der statistischen Versuchsplanung (DoE). Letzteres dient vor allem der Zeitersparnis und ist in der Lage, Kopplungseffekte von Parametern besser aufzudecken. Für die Gestaltung eines solchen Versuchsplanes ist jedoch bereits ein gewisses Kenntnis des Prozesses notwendig, da es sonst zu Parametereinstellungen kommen kann, welche zu keinem verwertbaren Ergebnis führen, was die statistische Aussagekraft der gesamten Reihe an Experimenten schmälert. Am Ende dieser Phase sollten geklärt sein, welche Parameter relevant sind zur weiteren Optimierung und mit welchen Methoden das Ziel der Zeitnahe analysiert werden kann. Ebenfalls sollte am Ende dieser Phase eine erste Prozessskizze vorhanden sein. Dies kann in Form eines Fließbildes, eines schrittweisen Rezepts oder einer Betriebsvorschrift (SOP) vorliegen.

Nach Kenntnis der relevanten Prozessfaktoren folgt in Phase drei die Optimierung des neu entwickelten Prozesses. Durch das Finden eines optimalen Betriebspunktes sollen Nebenprodukte vermieden werden und somit die Ausbeute stark gesteigert werden. Auch folgt in dieser Phase die Überlegung zum effizienten Einsatz von Energie und Ausgangsstoffen. Für die Auslegung eines energieeffizienten Betriebs kann sich der Simulation des Prozesses bedient werden. Da zu diesem Zeitpunkt der Einfluss der Prozessparameter bekannt ist, kann zur Optimierung ein DoE eingesetzt werden. Bei komplexen Zusammenhängen oder zur Begrenzung der Zahl der Experimente kann auch ein Simplex-Versuchsplan verwendet werden, bei welchem nach einem guten Betriebspunkt zum nächstbesseren optimiert wird. Auch ein Scale-Up des Prozesses in den angestrebten Maßstab fällt in

## Grundlagen

dieser Phase. Am Ende dieses Entwicklungsschritts sollte der Prozess in seiner endgültigen Form feststehen und in der Lage das gewünschte Prozessziel effizient zu erreichen.

In der vierten und letzten Phase folgt die Adaptierung des bis dato entwickelten Prozesses für den Produktionsbetrieb. Dies beinhaltet das Festlegen und Einrichten von notwendigen Messstellen zur Prozesskontrolle. [23] Mit Hilfe dieser Überwachungsinstanz und der Festlegung der Betriebspunkte wird das Durchführen des Prozesses für den zukünftigen Betreiber möglich, auch ohne einen tieferen Einblick in die Prozessentwicklungsgeschichte zu erhalten. Auch wird durch das gezielte Messen der relevanten Parameter eine Automatisierung des Prozesses möglich. Am Ende dieser Phase steht die wirtschaftliche Produktion in der angestrebten Qualität im gewünschten Maßstab.

## 2.4 Verzeichnisse Kapitel 2

### 2.4.1 Abbildungen 2

Abbildung 2-1: Raumausdehnung eines Materials verschiedener Dimensionen: a) 3D Bulkmaterial; b) 2D Film; c) 1D Stäbchen; d) 0D Nanoartikel. ....	4
Abbildung 2-2: LaMer-Modell zum Wachstum von Partikeln aus einer übersättigten Lösung. ....	7
Abbildung 2-3: Verlauf der freien Gibbs-Energie bei der Keimbildung, bedingt durch die Verläufe des Oberflächenterms und des Volumenterms. ....	9
Abbildung 2-4: Schematische Darstellung des Einflusses der Nukleationsgeschwindigkeit auf Partikelgröße. ....	10
Abbildung 2-5: Entwicklung der Zahl der gebildeten Kerne während der Nukleation. ....	10
Abbildung 2-6: Schematische Darstellung der elektrostatischen Stabilisierung von Partikeln nach der DLVO-Theorie. ....	11
Abbildung 2-7: Schema unterschiedlicher mizellarer Strukturen in Abhängigkeit der Zusammensetzung einer Emulsion nach Zhang et. al. [13] .....	13
Abbildung 2-8: Funktionsweisen verschiedener Mikromischer nach Hessel et. al. [16] .....	15
Abbildung 2-9: Phasen der Prozessentwicklung. (Veränderter Entwurf nach [22]). ....	17

### 2.4.2 Formeln 2

Formel 2-1: Differenz der freien Gibbs-Energie bei der Nukleation $\Delta G_N$ in Abhängigkeit der chemischen Potentiale $\mu$ der beiden Phasen flüssig l und fest s, der Stoffmenge n, und der Oberflächenspannung $\sigma_c$ eines Partikels der Oberfläche A. ....	8
Formel 2-2: Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu$ bei der Nukleation von Keimen in Abhängigkeit der Temperatur T und der Übersättigung S. ....	8
Formel 2-3: Berechnung der Übersättigung S in Abhängigkeit der Konzentration c und der Sättigungskonzentration $c^*$ . ....	8
Formel 2-4: Differenz der freien Gibbs-Energie bei der Nukleation $\Delta G_N$ in Abhängigkeit der Temperatur T, der Konzentration c und Sättigungskonzentration $c^*$ , der Dichte $\rho$ und der Molmasse M, der Oberflächenspannung $\sigma_c$ und des Keimradius r. ....	8
Formel 2-5: Thermodynamische Bedingung am kritischen Radius bei der Nukleation. ....	9
Formel 2-6: Berechnung des kritischen Kernradius bei der Nukleation in Abhängigkeit der Oberflächenspannung $\sigma_c$ , der Molmasse M, der Temperatur T, der Dichte $\rho$ und der Sättigung S. ....	9
Formel 2-7: Nukleationsgeschwindigkeit $J_N$ in Abhängigkeit des Nukleationsfaktors $A_N$ , der Keimbildungsarbeit für Kerne des kritischen Radius $\Delta G_N^*$ und der Temperatur T. ....	9

### 2.4.3 Literatur 2

- [1] R. Feynman, There's plenty of Room at the Bottom, *Caltech Engineering and Science* 23 (5) (1960) 22–36.
- [2] V. LaMer, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *Journal of the American Chemical Society* 72 (11) (1950) 4847–4854.
- [3] J.W. Gibbs, On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences* 3 (1875) 108–248.
- [4] M. Volmer, A. Weber, Tröpfchenbildung in Dämpfen, *Zeitung Physikalische Chemie* (119) (1926) 227 ff.
- [5] E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: The role of nucleation rate in size control of CoPt<sub>3</sub> nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (30) (2003) 9090–9101. <https://doi.org/10.1021/ja029937l>.
- [6] W. Ostwald, Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 22 (1897) 289–330.
- [7] C. Wagner, Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung), *Zeitschrift für Elektrochemie* 65 (7) (1961) 581–591. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19610650704>.
- [8] E.H. Peter Debye, The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena, 1923.
- [9] S. Levine, Problems of stability in hydrophobic colloidal solutions I. On the interaction of two colloidal metallic particles. General discussion and applications, *Proceedings of the Royal Society of London A* 170 (941) (1939) 145–164.
- [10] D. S. Levine, Interaction between two hydrophobic colloidal particles, using the approximate Debye-Huckel theory. I. General properties, 1940.
- [11] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Steinkopff, Heidelberg, 1997.
- [12] S. Marre, J. Park, J. Rempel, J. Guan, M.G. Bawendi, K.F. Jensen, Supercritical Continuous-Microflow Synthesis of Narrow Size Distribution Quantum Dots, *Adv. Mater.* 20 (24) (2008) 4830–4834. <https://doi.org/10.1002/adma.200801579>.
- [13] J.Z. Zhang, Z.-l. Wang, J. Liu, S. Chen, G.-y. Liu, *Self-Assembled Nanostructures*, Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 2004.
- [14] A. Pashkova, L. Greiner, Towards Small-Scale Continuous Chemical Production: Technology Gaps and Challenges, *Chemie Ingenieur Technik* 83 (9) (2011) 1337–1342. <https://doi.org/10.1002/cite.201100037>.
- [15] T. Illg, V. Hessel, *Micoreactors*, UNESCO-EOLSS, 2009.
- [16] V. Hessel, H. Löwe, F. Schönfeld, Micromixers—a review on passive and active mixing principles, *Chemical Engineering Science* 60 (8-9) (2005) 2479–2501. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.11.033>.
- [17] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe, M. Baerns, Chemistry in microstructured reactors, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 43 (4) (2004) 406–446. <https://doi.org/10.1002/anie.200300577>.
- [18] A. Knauer, J.M. Koehler, Screening of nanoparticle properties in microfluidic syntheses, *Nanotechnology Reviews* 0 (0) (2013) 1–23. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2013-0018>.
- [19] A. Abou-Hassan, O. Sandre, V. Cabuil, Microfluidics in inorganic chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 49 (36) (2010) 6268–6286. <https://doi.org/10.1002/anie.200904285>.
- [20] V. Hessel (Ed.), *Micro process engineering: A comprehensive handbook*, Wiley-VCH, Berlin, 2009.
- [21] G. Lange, Bericht\_PEP\_Der-Schlüssel-zum-erfolgreichen-Produkt\_v01.

## Grundlagen

- [22] Dortloff, PDES vs MES in the technology development cycle: [https://en.wikipedia.org/wiki/Process\\_development\\_execution\\_system#/media/File:PDESvsMESbyPR.jpg](https://en.wikipedia.org/wiki/Process_development_execution_system#/media/File:PDESvsMESbyPR.jpg).
- [23] R.M. Myers, D.E. Fitzpatrick, R.M. Turner, S.V. Ley, Flow chemistry meets advanced functional materials, *Chemistry* 20 (39) (2014) 12348–12366. <https://doi.org/10.1002/chem.201402801>.

### 3 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

---

Die Charakterisierung von Nanopartikel stellt einen elementaren Bestandteil bei der Entwicklung der Herstellungsprozesses dar. Dabei wird unter dem Begriff Charakterisierung verstanden, dass eine Probe auf bestimmte Merkmale hin untersucht wird. Für Nanopartikel sind einige Eigenschaften im Besonderen interessant, welche nachfolgend aufgelistet werden:

- Mittlere Partikelgröße
- Partikelgrößenverteilung
- Form
- Kristallstruktur
- Zusammensetzung
- Verfügbare Oberfläche
- Optische Eigenschaften

Da bei Nanopartikel einige Eigenschaften mit der Partikelgröße skalieren, ist der mittlere Partikeldurchmesser eines der ausschlaggebendsten Eigenschaften. Doch gerade beim gezielten einstellen von Eigenschaften ist auch die Größenverteilung ein wichtiger Faktor. Beide Größen können mittels mehrerer Verfahren bestimmt werden, wobei nur einzelne während dieser Arbeit zur Anwendung kamen. Die Analysen mittels Scheibenzentrifuge (CPS), Feldflussfraktionierung (FFF) oder Gel-Permeations-Chromatographie (GPC, SEC) führen zu einer Aufteilung der gesamten aufgegeben Probe in einzelne Fraktion, die anschließend detektiert werden. Dadurch ist eine zuverlässige Aussage über die Größenverteilung der gesamten Probe möglich, woraus auch der mittlere Partikeldurchmesser berechnet werden kann. Zur Bestimmung der Partikelgröße ist jedoch bei allen drei Verfahren ein Standard als Referenzmaterial nötig, da es um relativ Messungen handelt. Auch muss beachtet werden, dass bei allen drei Verfahren die Probe vor oder während der Messung verdünnt wird. Hier gilt es zu beachten, dass es hierdurch zu Veränderungen der Probe kommen kann.

Alternativen zur Bestimmung der Partikelgröße stellen die dynamische Lichtstreuung (DLS) und die Analyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) dar. Bei erster wird die Veränderung des Streulichts der Partikel einer Probe mit deren Brownscher Bewegung und darüber mit dem Radius korreliert. Bei der Analyse mittels TEM handelt es sich um Aufnahmen ähnlich der Lichtmikroskopie, wobei die Probe jedoch mit einem Elektronenstrahl durchleuchtet wird. In beiden Fällen handelt es sich um absolute Messmethoden für deren Messung keine Referenz notwendig ist. Mit beiden Verfahren lässt sich eine Aussage über die Partikelgröße und die Verteilung treffen, jedoch mit Einschränkungen. So ist es für die DLS notwendig, im Vorfeld bereits zu wissen ob die Verteilung der Probe gestaltet ist und welche Form die Partikel aufweisen. Die ist bei der Analyse mittels TEM nicht notwendig, jedoch wird hierbei immer nur ein kleiner Ausschnitt einer Probe untersucht. Dies liegt sowohl daran, dass nur wenige  $\mu\text{l}$  zur Vorbereitung der Analyse verwendet werden, als auch daran, dass immer nur Ausschnitte betrachtet werden. Es kann also zu einer Verzerrung des Ergebnisses durch Selektion des Betrachters kommen. Beide Verfahren wurden für diese Arbeit verwendet und werden nachfolgend näher erläutert.

Die Form der Nanopartikel kann ebenfalls am besten mittels TEM analysiert werden. Hierin lassen sich Kugeln, Würfel, Stäbchen, Fäden und Tetraeder gut voneinander unterscheiden. Es muss jedoch eingeschränkt werden, dass als diese Formen nur als zweidimensionale Projektion ausgemacht werden können. Um also beispielsweise Scheiben von Kugeln unterscheiden zu können bedarf es einer

genauen Beurteilung. In Grenzen lässt sich auch die Kristallstruktur mittels TEM bestimmen. Durch die Zusatztechnologie der Elektronenverlustspektroskopie (EELS) lässt sich zusätzlich auch eine Information über die elementare Zusammensetzung einer Probe erhalten.

Da die Oberfläche von Nanomaterialien nicht immer glatt ist, sondern Unebenheiten und Porosität ausweisen kann, ist für Oberflächeneffekte die Bestimmung der zugänglichen Oberfläche sinnvoll. Für solche Materialien bietet sich die Analyse mittels Gasabsorption an. In dieser Arbeit wird hierzu die BET-Messung verwendet, die nachfolgen näher erläutert wird.

Neben der Größe, der Form und der Oberfläche sind auch jene Eigenschaften von Nanopartikeln interessant, bei denen sie mit der Einstrahlung von sichtbarem Licht interagieren. Da Nanomaterialien Größen aufweisen, die kleiner sind als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts, ergeben sich dabei Effekte, die sonst nicht beobachtet werden können. Um diese Effekte zu Analysieren kann sich dennoch der klassischen Methoden der UV/vis-Spektroskopie bedient werden. Aufgenommen werden in dieser Arbeit Absorbanz- und Fluoreszenzspektren. Der Hintergrund hierzu wird nachfolgend näher erläutert.

### 3.1 Dynamische Lichtstreuung

Das Messprinzip der DLS beruht darauf, dass elektromagnetische Wellen von Festkörpern abgelenkt also gestreut werden können. Je nach Größe der ablenkenden Körper werden dabei verschiedene Arten der Streuung unterschieden, die mathematisch unterschiedlich beschrieben werden kann.

$D > 2 \cdot \lambda$	→	klassische geometrische Streuung
$0,2 \cdot \lambda < D < 2 \cdot \lambda$	→	Mie-Streuung
$D < 0,2 \cdot \lambda$	→	Rayleigh-Streuung

Bei allen drei aufgeführten Strahlungsarten wird von elastischer Streuung ausgegangen, bei welcher keine Energie auf das streuende Objekt übertragen wird. Wird als Quelle der elektromagnetischen Strahlung sichtbares Licht verwendet, liegt bei Nanopartikel mit einem Durchmesser  $< 100$  nm Rayleigh-Streuung vor. Diese ist dadurch bedingt, dass das eingestrahlte Licht die gebundenen Elektronen anregt und einen Dipol im Kolloid induziert. Dieser strahlt umgehend Strahlung der gleichen Energie beziehungsweise Wellenlänge aus, wie das eingehende Licht. Diese Aussendung erfolgt in alle Raumrichtungen, daher kann die Streuung in nahezu  $360^\circ$  der Einstrahlrichtung detektiert werden. Damit es zur Streuung kommen kann, sollten die zu untersuchenden Streuzentren das verwendete Licht nicht absorbieren, da sonst andere Prozesse die Messung beeinflussen können. Außerdem ist zu beachten, dass der Streuungsquerschnitt und mit ihm die Intensität des Streulichts nach Formel 3-1 in 4er-Potenz von der Wellenlänge beziehungsweise der Wellenzahl abhängt. [1,2]

*Formel 3-1: Streuungsquerschnitt  $\sigma$  bei Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit des Durchmessers  $d$  des Streuzentrums, der Wellenzahl  $k$  des gestreuten Lichts und des Breungsindex  $n$  des Mediums 1 und des Streuzentrums 2. [3]*

$$\sigma = \frac{8\pi d^6 k^4}{3} \left( \frac{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 + 1} \right)^2$$

Für Analysenmethoden, die auf der Messung der Intensität beruhen, bietet es sich also an monochromatisches Licht mit höherer Wellenlänge zu verwenden. Rotes Laserlicht stellt hier eine Möglichkeit dar. Ebenfalls aus Formel 3-1 ersichtlich ist, dass Streuzentren mit einem größeren

## Charakterisierungsmethoden

Durchmesser deutlich stärker streuen als kleinere. Dieser Größeneinfluss geht mit 6er-Potenz in die Gleichung ein. Dies hat die Konsequenz, dass die Intensität großer Kolloide bereits bei kleinerer Konzentration, die von kleineren überlagert.

Bei der dynamischen Lichtstreuung wird nun die zeitliche Veränderung der Streuintensität beobachtet. Diese kommt dadurch zustande, dass in einer Probe nicht nur ein Streuzentrum vorliegt, sondern eine Vielzahl. Diese Menge an Kolloiden sind statistisch im Medium verteilt, dadurch kann es bei der Aussendung des Streulichts zu Interferenzen der Lichtwellen kommen, welche die gemessene Intensität beeinflussen. Auch verharren die Kolloide nicht starr an einem Ort, sondern bewegen sich durch das Medium. Dies ist bedingt durch die Brownsche Molekularbewegung und erfolgt ebenfalls statistisch in alle Richtungen. Dadurch kommt es zu einer zeitlichen Variation der Kolloidanzahl und Position im beobachteten Messvolumen, was zu einer Veränderung der Interferenzen und letztlich der Intensität führt.

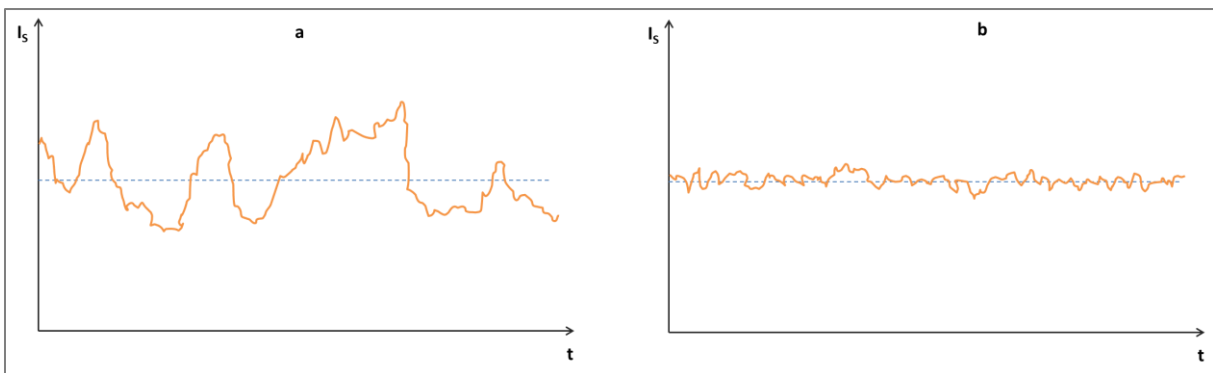


Abbildung 3-1: Intensitätsverlauf des Streulichts über die Zeit. a) große Kolloide; b) kleine Kolloide

Für eine DLS Messung wird nun der zeitliche Verlauf der Intensität mit einem Anfangswert  $I(t)$  korreliert. Mit fortschreitender Zeit wird das Signal immer unkorrelierter. Die daraus resultierende Autokorrelationsfunktion in Formel 3-2 lässt sich durch eine Exponentialfunktion annähern. Aus diesem Fit lassen sich mehrere Informationen erlangen. Je früher der Abfall der Korrelation, desto kleiner die Partikel. Je steiler der Abfall, desto monodisperser ist die Probe.

Formel 3-2: Autokorrelationsfunktion  $C$  über den zeitlichen Verlauf  $t$  der Streuungsintensität  $I$ .

$$C(t) = \frac{\langle I(t_0) * I(t) \rangle}{\langle I(t_0) \rangle^2}$$

Formel 3-3: Zusammenhang der Autokorrelationsfunktion  $C$  mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$ .

$$C(t) \sim e^{D_j q^2 t}$$

Formel 3-4: Stokes-Einstein-Gleichung: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D_j$  von der Temperatur  $T$ , der Viskosität  $\eta$  und dem Teilchenradius  $r$ .

$$D_j = \frac{k_B * T}{6 * \pi * \eta * r}$$

Da die Autokorrelationsfunktion von der Geschwindigkeit der Intensitätsschwankung abhängig ist, lässt sich über den Bezug in Formel 3-3 der Diffusionskoeffizient der Streuzentren berechnen. Dieser hängt über die Stokes-Einstein-Gleichung mit dem Partikeldurchmesser zusammen. Somit kann durch die DLS der Partikeldurchmesser bestimmt werden. Die Bestimmung polydisperser Proben ist

allerdings erschwert, da in diesem Fall eine Kombination mehrerer Exponentialfunktionen an die Autokorrelationsfunktion gefittet werden müssen.

In dieser Arbeit wurde für die Messung der dynamischen Lichtstreuung ein Nanotracc Flex der Firma Microtracc verwendet. Bei diesem wird die Laserlichtquelle direkt in die Probe eingetaucht und in einem Rückstreuwinkel von 180° gemessen.

### 3.2 TEM

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie handelt es sich um ein bildgebendes Abbildungsverfahren ähnlich der Lichtmikroskopie. Im Gegensatz zur Lichtmikroskopie wird der Objektträger jedoch statt mit Licht mit einem Elektronenstrahl durchleuchtet. Dadurch sind Aufnahmen im Nanometerbereich möglich. Das TEM Verfahren wurde in den 1930er Jahren von Max Knoll und Ernst Ruska entwickelt, die dafür den Nobelpreis erhielten. [4]

Die maximale Auflösung eines Mikroskops ist nach Ernst Abbe durch die Wellenlänge der zentralen Durchleuchtungsquelle, den objektseitigen Öffnungswinkel und den Brechungsindex zwischen Objektiv und Fokus.

Formel 3-5: Abbe-Limit - Auflösungsmaximum  $d_{min}$  in Abhängigkeit der verwendeten Wellenlänge  $\lambda$ , der Brechungsindex  $n$  und des Öffnungswinkels  $\alpha$ .

$$d_{min} = \frac{\lambda}{n * \sin \alpha}$$

mit  $NA = n * \sin \alpha$

Bei Lichtmikroskopen kann selbst mit guten Objektiven, die eine Numerische Apertur von 1,4 aufweisen, kann maximal eine Auflösung von 200 nm erreicht werden. Im TEM wird stattdessen mit beschleunigten Elektronen durchstrahlt, die nach Planck eine Wellenlänge im Bereich von  $10^{-3}$  nm aufweisen. Dadurch sind aktuell Auflösungen bis 0,045 nm möglich. [5]

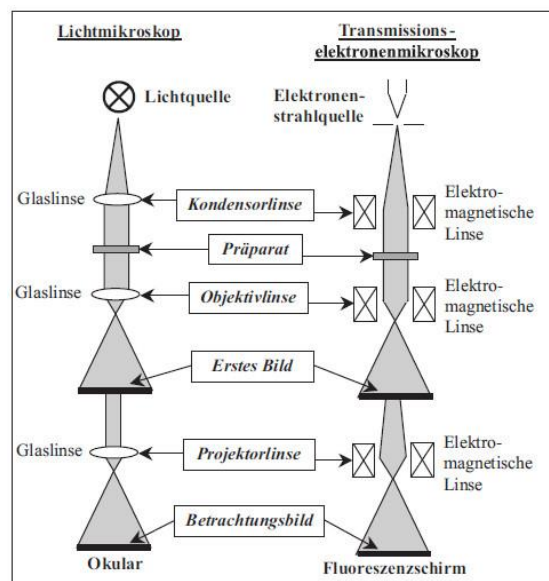


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau von Lichtmikroskop und Elektronenmikroskop. [6]

Das Elektronenmikroskop gleicht in seinem Aufbau einem üblichen Lichtmikroskop. Es können jedoch keine Glaslinsen als Objektive verwendet werden. Stattdessen kommen elektromagnetische Kondensorenlinse zum Einsatz. Außerdem wird unter Vakuum gearbeitet. Dies ist nötig da die

Elektronen von der Kathode zur Anode mit einer Spannung in der Größenordnung von  $10^5$  Volt beschleunigt werden.

Als Objektträger dienen sogenannte Grids. Kupfergitter die mit einem dünnen Kohlenstofffilm beschichtet werden. Die Probe muss auf diesen Grids getrocknet und ins Vakuum eingeschleust werden. Die Probendicke sollte dabei  $< 100$  nm betragen. Zur Beurteilung wird mit dem Abbild des Elektronenstrahls ein CCD-Chip beleuchtet, wodurch die Bilder für eine später Auswertung gespeichert werden können.

In dieser Arbeit wurde ein Transelektronenmikroskop EM 902 der Firma Zeiss verwendet. Es wurden Kupfer-Grids mit Kohlenstofffilm verwendet. Die Beschleunigung betrug dabei meist 120 kV. Die Aufnahmen der CCD Beleuchtung erfolgt über die Software der Firma Gatan.

### 3.2.1 EELS

Ebenfalls ist es möglich mit dem Transmissionselektronenmikroskop eine Elementenanalyse der Probe auf dem eingeschleusten Grid durchzuführen. Hierzu wird sich der Methode der Elektronenenergieverlustspektroskopie (electron energy loss spectroscopy; EELS) bedient. [7]

Dabei wird ein monoenergetischer Elektronenstrahl mit einer Energie von 0,1 – 100 keV eingesetzt. Zwischen dem Elektronenstrahl dieser Energie und den Elektronen der durchstrahlten Probe kommt es zu inelastischen Stößen, die zu einer Minderung der Energie des Elektrons führen. Die Energieübertragung auf die Festkörperelektronen kann dabei nicht beliebig hoch sein, da diese Elektronen nur bestimmte Energieniveaus innerhalb der Bandstruktur einnehmen können. Verschiedene Elemente weisen dabei ganz spezifische Übergangsenergien auf, welche Bandenenergien genannt werden. Diese stehen jeweils für den Übergang aus einem Orbital in ein anderes. Ein Beispiel für solche Kanten findet sich in Tabelle 3-1.

*Tabelle 3-1: Banden für den Energieverlust bei der EELS Analyse für drei Elemente in eV.*

	K	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>
O	532		
Cu		951	931
Zn		1043	1020

Durch den Anbau einer zusätzlichen Optik an das TEM, können die Elektronen mittels eines Prismas in ihre Energieaufgespalten werden. Dadurch ist die Aufzeichnung eines Verlustspektrums möglich. Ebenfalls spezifisch für diese Verlustkanten ist ein Streuwinkel, in welchem die Elektronen nach dem inelastischen Stoß wieder aus der Probe austreten. [8] Dadurch ist es möglich einen einer zuvor gemachten TEM-Aufnahme gezielt auf ein bestimmtes Element zu untersuchen. So kann beispielsweise die Verteilung von Au auf einem Si Träger. Bedienung dafür ist, dass sich die Banden ausreichend differenzieren lassen.

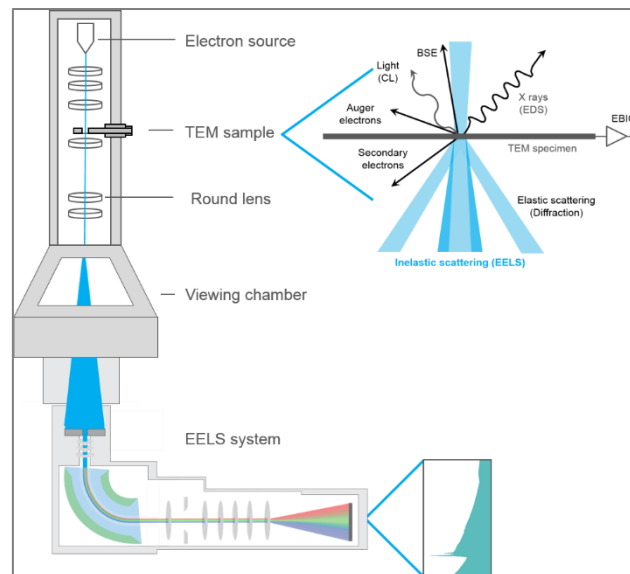


Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau eine TEM mit EELS Zusatz. [9]

### 3.2.2 Bildbearbeitung

Beide Verfahren TEM und EELS liefern nach der Durchführung der Messung Bilddateien im dm4 Format. Um eine Aussage über die Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung und die Verteilung der Elemente tätigen zu können mussten diese weiter verarbeitet werden. Dafür wurde in dieser Arbeit das Bildbearbeitungsprogramm ImageJ verwendet. Um die Partikelgröße zu bestimmen wurden die dm4 Dateien eingelesen und folgende Schritte durchgeführt:

- Anpassung der Helligkeit und des Kontrasts (optional)
- Festlegen des Threshold durch den Benutzer
- Trennen der Partikel mittels Watershed Verfahren
- Anpassen des Maßstabs (dieser wurde bereits durch die Software Gatan bei der Erstellung der dm4 Dateien hinterlegt)
- Analyse der Partikel
  - Fläche 2 nm<sup>2</sup> - 2500 nm<sup>2</sup>
  - Rundheit 0 – 1
- Verteilung des Feretdurchmessers
- Speichern des Reports der Einzelmessungen und des Histogramms
- Auflegen eines Skalierungsbalken (meist von 50 nm Länge)
- Speichern als png

### 3.3 BET-Messung

Die Bestimmung der zugänglichen Oberfläche erfolgt häufig mittels Gasabsorption. Ein Gängiges Verfahren hierfür ist die Methode nach Brunauer, Emmett und Teller kurz BET-Messung. [10] Dabei wird eine Gas (meist Stickstoff) bei verschiedenen Drucken an der Probe Adsorbiert und dabei Sorptionsisothermen aufgezeichnet.

Formel 3-6: BET-Isotherme - Abhängigkeit der Beladung  $q$  vom Sorptionskoeffizienten  $K$ , der maximalen Beladung  $q_{max}$ , dem Druck  $p$  und dem Sättigungsdruck  $p_0$  des Sorbats.

$$q = \frac{K * q_{max} * p}{(p_0 - p) * \left(1 + \frac{(K - 1) * p}{p_0}\right)}$$

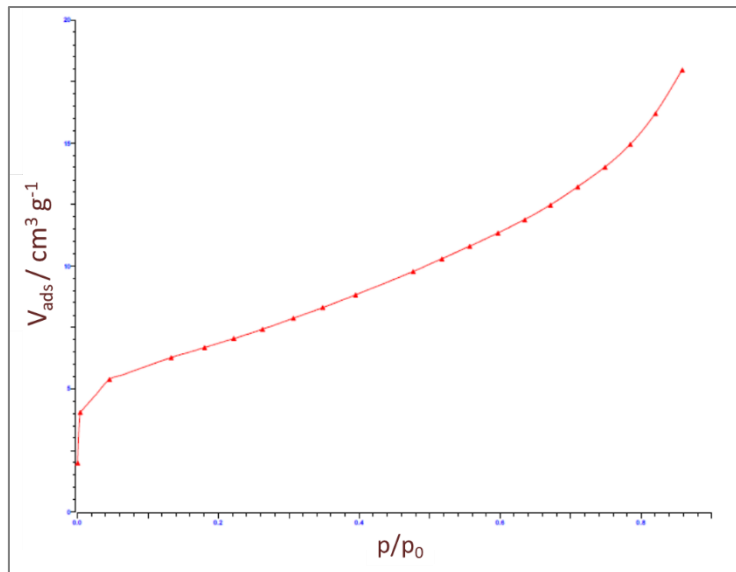


Abbildung 3-4: Beispiel einer BET-Isotherme.

Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels BET-Messung wurde in dieser Arbeit ein Sorptomatic 1900 Gerät der Firma Carlo Erba Instrument verwendet. Als Adsorptionsgas diente Stickstoff bei 77,13 K.

### 3.4 Spektroskopische Analysemethoden

Da Nanomaterialien kleiner sind als die Wellenlängen des sichtbaren Lichts, interagieren sie damit auf eine eigene, spezifische Weise. Das macht optische Messmethoden zu einem hilfreichen Werkzeug bei der Charakterisierung von Nanopartikeln. Allen hier aufgeführten optischen Messmethoden ist gemein, dass dabei Licht eines bekannten Spektrums in die Probe eingestrahlt wird und es durch Wechselwirkung mit der Probe zu einem veränderten Austrittsspektrum kommt, welches detektiert wird. Diese Wechselwirkung beruht dabei meist auf einer Anregung der Partikel beziehungsweise deren Elektronen.

#### 3.4.1 UV/VIS-Spektroskopie

Bei der UV/VIS-Spektroskopie wird die Lichtabschwächung einer Probe gemessen. Häufig wird auch von Absorptionsspektroskopie gesprochen, was jedoch nicht ganz korrekt ist, da es neben der Absorption auch durch andere Effekte zur Abschwächung bei der Durchstrahlung kommt.

Für die Messung wird sichtbares Licht in eine durchsichtige Probe eingestrahlt und das Spektrum in Transmission aufgenommen. Zur Auswertung wird das Transmissionsspektrum mit einem Referenzspektrum verglichen. Hierbei wichtig, dass für die Referenz die gleiche Lichtquelle verwendet wird und im Strahlengang alles vorhanden ist, außer der zu bestimmenden Partikel. Es sollte also ein gleiches Messgefäß (Küvette) verwendet werden, welches mit dem Messmedium gefüllt ist. Dann kann die Extinktion nach Lambert-Beer mit Formel 3-7 berechnet werden. [11,12] Dabei setzt sich die Extinktion zusammen aus der Absorption durch die Probe, der Streuung und Beugung sowie Reflexion. Eine alternative Bezeichnung für die Extinktion lautet Absorbanz.

Formel 3-7: Lambert-Beer'sches-Gesetz - Extinktion  $E$  in Abhängigkeit der Intensität der Probe  $I$  und der Referenz  $I_0$  beziehungsweise des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_\lambda$ , der Konzentration  $c$ , und der Probendicke  $d$ .

$$E = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_\lambda * c * d$$

Während der erste Term von Formel 3-7 allgemein die Extinktion definiert, gibt es für den zweiten Teil, das eigentliche Lambert-Beer'sche-Gesetz, Einschränkungen. So gilt die lineare Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration nur für homogenverteilte Proben, die keine Mehrfachstreuung aufweisen und deren Eigenemission vernachlässigt werden kann. Dazu sollten die Proben für die Messung stark verdünnt werden.

Aus dem Extinktionsspektrum lassen sich Informationen wie die Farbe der Probe oder die Lage von typischen Absorptionspeaks direkt ablesen. Ist zudem der Extinktionskoeffizient bekannt, kann auch die Konzentration der Probe bestimmt werden.

Für diese Arbeit wurde für die Messung der Absorbanz ein Faserspektrometer AvaSpec-ULS2048XL-EVO der Firma Avantes verwendet. Als Lichtquelle diente eine Deuterium-Halogen-Lampe Avalight-DH-S ebenfalls von Avantes oder eine LED.

### 3.4.1.1 Partikelplasmon

Das Extinktionsspektrum einer Probe wird wie zuvor erwähnt nicht nur durch deren Absorbanz definiert, sondern unter anderem durch Streueffekte. Die Streuung, die daraus resultiert, wurde von Gustav Mie analytisch beschrieben. [13] Wie in Kapitel 3.1 erwähnt sind Streueffekte an kleinen Partikeln dadurch bedingt, dass durch das Licht ein Dipol im Partikel angeregt wird. Durch das Ladungsträgerungleichgewicht dieses Dipols kommt es wieder zur Anziehung der beiden Pole innerhalb des Partikel, die Ladungsträgerdichteschwingt. Eine solche Schwingung der Ladungsträgerdicht in Metallen oder Halbleitern wird als Plasmon bezeichnet. [14] Wegen der geringen Größe der Partikel ist dieser Plasmon lokal gebunden, daher werden Partikelplasmonen hin und wieder auch als lokalisierte Oberflächenplasmonen bezeichnet. Die Stärke des Dipolmoments dieser Partikelplasmonen kann mit Formel 3-8 beschrieben werden.

*Formel 3-8: Dipolmoment  $p$  in Abhängigkeit der Permittivität im Vakuum  $\epsilon_0$ , im Umgebenden Medium  $\epsilon_m$  und des Partikels  $\epsilon$  sowie des Radius  $r$  des Partikels.*

$$p = 4 * \pi * \epsilon_0 * \epsilon_m * r^3 * \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2 * \epsilon_m}$$

Dabei sind vor allem zwei Faktoren von Formel 3-8 interessant. Zum einen zeigt sich, dass das Dipolmoment des Partikelplasmon stark von dessen Partikelgröße abhängt. Kleinere Partikel erzeugen also andere Dipolstärken und streuen das Licht somit anders als größere. Zum anderen gilt im Besonderen für Edelmetalle eine starke Wellenlängenabhängigkeit der Permittivität. Dadurch werden bestimmte Wellenlängen stärker gestreut als andere. Dies äußert sich darin, dass Partikellösungen von Gold, Silber oder Kupfer eine Färbung ausweisen, die nicht der Farbe des Metalls entspricht. Zum Beispiel wurde dieser Effekt bereits für die Färbung von Kirchenfenstern oder des berühmten Lycurgus-Becher genutzt.

Wegen der verstärkten Streuung bei der Resonanzfrequenz der Metallpartikel, lässt sich der sogenannte Plasmonpeak auch im Extinktionsspektrum ausmachen. Dadurch ist es möglich die Anwesenheit von Nanopartikel in der Probe zu bestätigen, so wie aus der genauen Lage eine Abschätzung der Größe zu tätigen. [15,16]

### 3.4.2 Fluoreszenzspektroskopie

Im Gegensatz zu UV/VIS-Spektroskopie wird bei der Fluoreszenzspektroskopie nicht die Veränderung eines eingestrahlten Spektrums analysiert, sondern die Lichtemission der Probe selbst. Die Anregung zur Fluoreszenz erfolgt dabei meist ebenfalls mit Licht. Durch Absorption eines Photons ausreichender

## Charakterisierungsmethoden

Energie wird dabei ein Elektron des Fluorophors in einen höherenergetischen Zustand angeregt. Nach einer gewissen Zeit kommt es zur Desaktivierung durch die spontane Emission von Licht. Da diese Emission in alle Raumrichtungen gleich erfolgt, kann bei der Fluoreszenzspektroskopie aus jedem Winkel gemessen werden, so dass das Anregungslicht nicht auf den Detektor trifft und nur das Emissionsspektrum aufgezeichnet wird.

Zur Anregung wird meist monochromatisches Licht verwendet. Dieses muss energetisch genug sein, um von dem Fluorophor absorbiert zu werden. Die Probe wird daher meist mit blauem oder ultraviolettem Licht angeregt, wobei darauf zu achten ist, dass es durch das Anregungslicht nicht zur Zerstörung der Probe kommt. Viele Fluorophore zeigen in ihrem Anregungsspektrum bei einer bestimmten Wellenlänge einen Peak, bei welcher sie besonders gut emittieren. Die Wellenlänge dieses Peaks fällt häufig zusammen mit der Energie für einen spezifischen Anregungsübergang. Es ist vorteilhaft das Fluoreszenzspektrum bei dieser Wellenlänge aufzuzeichnen.

Die Fluoreszenz ist gegenüber der Anregungswellenlänge nahezu immer rotverschoben. Dieser Versatz wird Stokes-Verschiebung genannt und ist dadurch bedingt, dass die Aktivierung und Desaktivierung jeweils nicht in den Grundzustand erfolgen. Es kommt also neben der Emission eines Photons auch noch zu strahlungsfreier Relaxation, was dazu führt, dass weniger Energie emittiert wird als absorbiert wurde.

Aus dem Fluoreszenzspektrum lässt sich die Leuchtfarbe einer Probe ablesen. Des Weiteren gibt die Breite des Fluoreszenzpeaks einen Hinweis auf die Zusammensetzung der Probe.

In dieser Arbeit wurde die Fluoreszenz mit einem Cary Eclipse der Firma Agilent gemessen.

## 3.5 Verzeichnisse Kapitel 3

### 3.5.1 Abbildungen 3

Abbildung 3-1: Intensitätsverlauf des Streulichts über die Zeit. a) große Kolloide; b) kleine Kolloide. 24	
Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau von Lichtmikroskop und Elektronenmikroskop. [6] .....	25
Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau eine TEM mit EELS Zusatz. [9].....	27
Abbildung 3-4: Beispiel einer BET-Isotherme.....	28

### 3.5.2 Tabellen 3

Tabelle 3-1: Banden für den Energieverlust bei der EELS Analyse für drei Elemente in eV.....	26
--	----

### 3.5.3 Formeln 3

Formel 3-1: Streuungsquerschnitt $\sigma$ bei Rayleigh-Streuung in Abhängigkeit des Durchmesser $d$ des Streuzentrums, der Wellenzahl $k$ des gestreuten Lichts und des Brechungsindex $n$ des Mediums 1 und des Streuzentrums 2. [3].....	23
Formel 3-2: Autokorrelationsfunktion $C$ über den zeitlichen Verlauf $t$ der Streuungsintensität $I$ .....	24
Formel 3-3: Zusammenhang der Autokorrelationsfunktion $C$ mit dem Diffusionskoeffizienten $D$ . ....	24
Formel 3-4: Stokes-Einstein-Gleichung: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D_j$ von der Temperatur $T$ , der Viskosität $\eta$ und dem Teilchenradius $r$ .....	24
Formel 3-5: Abbe-Limit - Auflösungsmaximum $d_{\min}$ in Abhängigkeit der verwendeten Wellenlänge $\lambda$ , der Brechungsindex $n$ und des Öffnungswinkels $\alpha$ . ....	25
Formel 3-6: BET-Isotherme - Abhängigkeit der Beladung $q$ vom Sorptionskoeffizienten $K$ , der maximalen Beladung $q_{\max}$ , dem Druck $p$ und dem Sättigungsdruck $p_0$ des Sorbats. ....	27
Formel 3-7: Lambert-Beer'sches-Gesetz - Extinktion $E$ in Abhängigkeit der Intensität der Probe $I$ und der Referenz $I_0$ beziehungsweise des Extinktionskoeffizienten $\epsilon_\lambda$ , der Konzentration $c$ , und der Probendicke $d$ .....	28
Formel 3-8: Dipolmoment $p$ in Abhängigkeit der Permittivität im Vakuum $\epsilon_0$ , im Umgebenden Medium $\epsilon_m$ und des Partikels $\epsilon$ sowie des Radius $r$ des Partikels.....	29

### 3.5.4 Literatur 3

- [1] A.T. Young, Rayleigh scattering, Appl. Opt. 20 (4) (1981) 533–535. <https://doi.org/10.1364/AO.20.000533>.
- [2] J.G. Hans-Georg Grothues, The influence of the Pinatubo eruption on the atmospheric extinction at La Silla, 1992.
- [3] R. Freitag, Untersuchung der diffusiven dynamischen Lichtstreuung von Substanzen am kritischen Punkt, Diplom.de, 1997.

- [4] H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*, Teubner-Studienbücher, Stuttgart, 1997.
- [5] Hidetaka Sawada, Naoki Shimura, Fumio Hosokawa, Naoya Shibata, Yuichi Ikuhara, Resolving 45-pm-separated Si-Si atomic columns with an aberration-corrected STEM, 2015. <http://jmicro.oxfordjournals.org/content/64/3/213>.
- [6] *Transmissionselektronenmikroskopie – Lexikon der Kunststoffprüfung*, 2018. <http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Transmissionselektronenmikroskopie> (accessed 18 July 2019).
- [7] J. Hillier, R.F. Baker, Microanalysis by Means of Electrons, *Journal of Applied Physics* 15 (9) (1944) 663–675. <https://doi.org/10.1063/1.1707491>.
- [8] R.F. Egerton, Electron energy-loss spectroscopy in the TEM, *Rep. Prog. Phys.* 72 (1) (2009) 16502. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/1/016502>.
- [9] Gatan Inc., What is EELS? <https://www.eels.info/about/overview> (accessed 18 July 2019).
- [10] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, Edward Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (2) (1938) 309–319.
- [11] J.H. Lambert, *Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*, Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, Augsburg, 1760.
- [12] A. Beer, *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten*, 1852.
- [13] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annalen der Physik* 4 (25) (1908) 377–445.
- [14] C. Sönnichsen, Plasmons in metal nanostructures.
- [15] N.R. Dhineshbabu, V. Rajendran, N. Nithyavathy, R. Vetumperumal, Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles, *Appl Nanosci* 6 (6) (2016) 933–939. <https://doi.org/10.1007/s13204-015-0499-2>.
- [16] M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia, Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications, *Chem. Rev.* 111 (6) (2011) 3669–3712. <https://doi.org/10.1021/cr100275d>.

## 4 CU-NANOPARTIKEL

---

### 4.1 Einleitung

Neben Halbleiterpartikeln zählen metallische Nanostrukturen zu den am meisten untersuchten Materialien in der Nanotechnologie. Dies liegt neben der guten Zugänglichkeit von Metallen auch an den interessanten Eigenschaften der Metalle, wenn sie auf Nanometergröße reduziert werden. Das weitaus größte Interesse trifft dabei auf die Edelmetalle und unter diesen besonders Gold, Silber und Kupfer. Diesen dreien ist gemeinsam, dass sie unterhalb einer bestimmten Größe veränderte optische Eigenschaften aufweisen. Dispergiert zeigen sie Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich, was durch eine Färbung dieser Dispersionen kenntlich wird. Begründet ist dieses Phänomen in der Ausbildung von Partikelplasmonen durch die Wechselwirkung des Lichtfeldes mit dem Elektronengas der metallischen Partikel. Es kommt zu Schwankungen in der Ladungsträgerdichte der Partikel, was zu einer wellenlängenabhängigen Veränderung der Extinktion führt. [1] Daher werden Au, Ag und Cu Nanopartikel auch als plasmonische Partikel bezeichnet. Dadurch eignen sich solche Nanopartikel hervorragend für optische Anwendungen wie als Tracer oder für optische Sensoren. [2,3]

Was diese Art der Partikel ebenfalls auszeichnet, sind ihre ausgezeichneten Eigenschaften als Leiter. Sowohl elektrischer Strom als auch Wärme werden sehr gut geleitet. [4–6] Nanosuspensionen dieser Metallnanopartikel können dabei direkt als Tinten verwendet werden, um Leiterbahnen zu drucken. Diese werden anschließend durch Trocknen und Sintern zu leitenden Verbindungen geschmolzen. Der Vorteil von Cu gegenüber Au und Ag ist dabei ganz klar der günstigere Preis. Weiter finden Silber- und Kupfernanopartikel wegen ihrer fungiziden und antibiotischen Wirkung Anwendung als Anti-Keim-Beschichtung auf Oberflächen und Textilien. [7] Ein weiteres großes Feld auf dem Kupfernanopartikel hervorstechen ist die Anwendung als Katalysator, sei es für die partielle Oxidation, die Wassergas-Shift-Reaktion oder die Methanolsynthese. [8]

Um Leiterbahnen Sintern zu können oder um eine möglichst große aktive Oberfläche zu erreichen ist es zielführend die Partikelgröße der Kupfernanopartikel zu reduzieren. Dadurch sinken die Schmelz- und Sintertemperatur und die volumenbezogene Oberfläche nimmt zu. Daher ist es gerade für diese Anwendung erstrebenswert Kupfernanopartikel kleiner Größenordnung zu produzieren. Im folgenden Kapitel dieser Arbeit wird ein Ansatz erarbeitet metallische Kupfernanopartikel in einer angestrebten Größe  $< 10$  nm zu synthetisieren. Die entwickelte Synthese soll dabei Partikel mit hoher Ausbeute erzeugen, gut reproduzierbar sein und sich durch einen kontinuierlichen Prozess zu höheren Durchsätzen nach oben skalieren lassen.

Es folgt ein Überblick über die unterschiedlichen Methoden Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel zu synthetisieren, die in der Literatur dokumentiert sind. Die verschiedenen Ansätze werden dabei beleuchtet hinsichtlich ihrer Eignung zur Erzeugung von Partikeln der gewünschten Größe und Möglichkeit sie in einem kontinuierlichen Verfahren umzusetzen.

In Phase 2 folgt die Analyse der Synthesebedingungen und der Charakterisierungsmethoden. Hier wird die Entstehung von Nebenprodukten untersucht und vermieden. Es folgt die Untersuchung der Prozessparameter, mit Identifikation der wichtigsten Faktoren.

In der dritten Phase wird zunächst ein optimiertes Syntheserezept formuliert. Dieses wurde optimiert hinsichtlich Atomökonomie, Partikelgröße und Größenverteilung. Für die optimierte Synthese erfolgt

der Transfer in einen Mikroreaktor. Der Reaktor und die Prozessbedingungen werden speziell für die kontinuierliche Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel konzipiert.

## 4.2 State of the Art

Es wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, um ein möglichst praktikables Verfahren zu finden für die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikelsynthese. Dabei wurde vor allem Wert darauf gelegt, möglichst kleine Partikel mit enger Größenverteilung herstellen zu können. Die gewählte Synthese sollte zudem überwiegend in Fluidphasen stattfinden, um sie in ein kontinuierliches Verfahren übertragen zu können. Daneben sollte die Synthese bei möglichst moderaten Bedingungen durchgeführt werden können, um die Energiekosten des Verfahrens gering zu halten.

Durch diese Kriterien kam es zu einer Vorauswahl möglicher Routen. Ausgeschlossen wurden Methoden die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel durch die Einwirkung von Strahlung erhalten werden. [9] Diese Verfahren benötigen typischer Weise sehr spezielle Aufbauten und Equipment. Dies erschwert nicht nur die Umsetzung im Labor, sondern führt typischer Weise auch zu erhöhten Investitionskosten beim Aufbau einer Produktion. Unter dem Gesichtspunkt einer späteren Nutzung der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in einem kostengünstigen, dezentralen Ansatz, wie in Kapitel 5 Cu/ZnO-Nanokatalysatoren beschrieben, sind diese Ansätze daher ungeeignet.

Wegen des hohen Energiebedarfs wurden von vornherein Methoden ausgeschlossen, bei denen die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel mittels starker thermischer Einwirkung synthetisiert wurden. Dazu gehören die solvothermische Zersetzung [10] als auch die hydrothermische Synthese im Autoklaven. [11]

Interessant ist jedoch, dass für die Erzeugung von Cu<sup>0</sup> und CuO<sub>2</sub> in superkritischem Methanol bereits ein kontinuierlicher Ansatz existiert. [12] Jedoch weisen diese Partikel mit > 100 nm eine Größe auf, die für die weitere Betrachtung nicht interessant ist.

Durch die Reduktion mittel UV-Licht und Benzophenon als Fotoinitiator lassen sich Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel mit Größen hinab bis zu 10 nm synthetisieren. [13] Die dabei verwendeten Konzentrationen sind jedoch sehr gering. Außerdem bestehen bei photochemischen Verfahren auf Grund der Eindringtiefe des Lichts Schwierigkeiten beim Scale-Up, gerade in lichtabsorbierenden Medien wie den Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln.

### 4.2.1 Polyol

Bereits 1993 führten Fievet et al. Versuche zur Herstellung von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel mittels Polyol-Synthese durch. [14] Auch für diese Art der Synthese ist der Energiebedarf durch die erhöhte Temperatur sehr hoch. Ebenfalls wiesen die Partikel eine Größe im µm-Bereich auf. Weiterführende Arbeiten mit unterschiedlichen Liganden konnten die Größe der Partikel auf bis zu 13 nm reduzieren. [15,16] Besonders interessant an der Veröffentlichung von Ishizaki et al. ist die eindringliche Untersuchung verschiedener Carboxylsäuren und -amin Mischungen als Liganden. Dabei zeigt sich, dass die kleinsten Partikel durch eine 1 : 1 Mischung von Carboxylsäure und -amin erreicht werden. Die Verwendung von reiner Säure oder reinem Amin führte zu deutlich größeren Partikeln. Als Grund hierfür geben die Autoren an, dass die Bedeckungsschicht mit den Tensiden bei diesem Mischungsverhältnis am stabilsten sei. Daneben zeigten sich länger-kettige Moleküle als geeigneter kleine Partikel zu erzeugen. Sehr zu empfehlen ist demnach eine 1 : 1 Mischung von Ölsäure und Oleylamin als Liganden. Diese beiden Stoffe sind weit verbreitet in der Synthese von Nanopartikeln und in industriellen Mengen verfügbar.

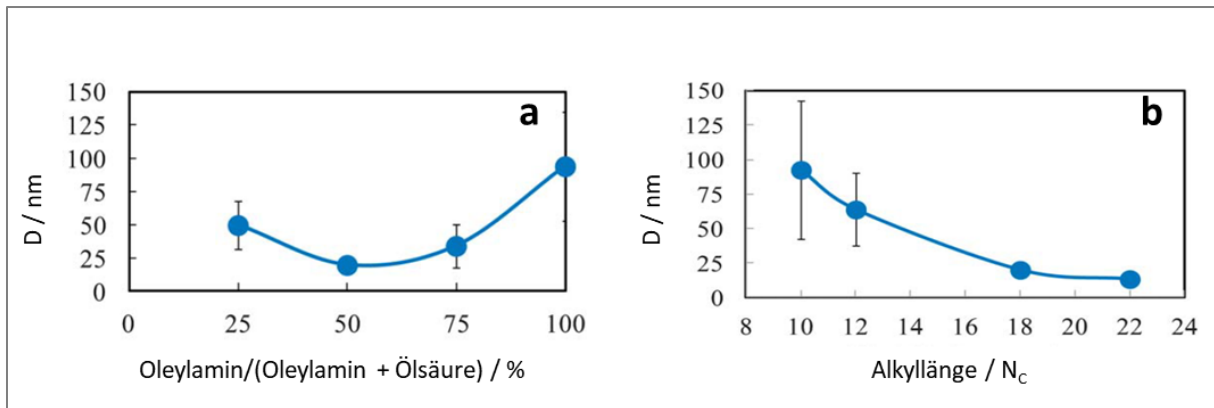


Abbildung 4-1: Partikelgröße von Polyol-synthetisierten Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln in Abhängigkeit der gewählten Stabilisatoren. a) Einfluss der Zusammensetzung der Tensidmischung; b) Einfluss der Kettenlänge der Tenside bei einer 50 : 50 Mischung aus Amin und Säure. [16]

## 4.2.2 Reduktive Methoden

Sollen metallische Kupfernanoartikel erzeugt werden, ist einer der offensichtlichsten Wege die nasschemische Reduktion von Kupfersalzen. Daher finden sich unter den Publikationen zum Thema Cu<sup>0</sup>-Nanosynthese auch der größte Teil unter Verwendung eines Reduktionsmittels. Diese unterscheiden sich jedoch nicht nur in den verwendeten Ausgangsstoffen, Stabilisatoren und Reduktionsmitteln, sondern vor allem im verwendeten Reaktionsmedium.

### 4.2.2.1 Inverse Mizellen

Die größte Präsenz innerhalb der Publikation zur Erzeugung von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln zeigen Methoden mit einem zugeführten Reduktionsmittel bei moderaten Temperaturen. Bereits 1993 zeigten Pileni et.al., dass sich in inversen Mizellen metallische Kupferpartikel synthetisieren lassen. [17] Dazu wurde Aerosol OT als kationisches, schwer wasserlösliches Tensid eingesetzt und NaBH<sub>4</sub> und Hydrazin kamen als Reduktionsmittel zum Einsatz. Auf diesem Wege konnten Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel mit einer Größe zwischen 2 - 30 nm erzielt werden. Als ausschlaggebender Faktor für die Größe wurde der Wassergehalt der Mizellen identifiziert. Interessant dabei ist, dass bei der Verwendung von Hydrazin ein geringer Wassergehalt zu kleineren Partikeln führte, bei NaBH<sub>4</sub> verhielt es sich umgekehrt. Außerdem wurde beobachtet, dass sich bei höheren Wassergehalten neben sphärischen Partikeln auch Stäbchen bilden. Dies wurde in weiteren Untersuchungen der Gruppe bestätigt. [18,19] Auch konnte eine Abhängigkeit der Größe der synthetisierten Partikel vom verwendeten Lösemittel festgestellt werden. [20] Isooctan erzeugte dabei Partikel die größer waren als jene die in Cyclohexan erzeugt wurden. Als Grund dafür wurde die Abnahme des intermizellaren Potentials erkannt, was in einer Abnahme der Austauschrate zwischen den Mizellen resultierte.

Besonders interessant für eine mögliche online-Analytik sind die Beobachtungen, dass sich der Partikelplasmon, den Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel im UV/VIS-Spektrum zeigen, mit der Größe ändert. Es konnte nicht nur gezeigt werden, dass die Ausprägung des Plasmonpeak bei Verringerung der Größe unter 10 nm stark abnimmt, [17,20] es wurde auch ein linearer Zusammenhang zwischen der Größe der Partikel und dem Verhältnis der Extinktion bei 566 nm / 500nm gefunden. [20]

Andere Gruppen konnten mit einer vergleichbaren Synthese, unter Verwendung eines alternativen Liganden, ähnliche Ergebnisse erzielen. [21]

#### 4.2.2.2 Mikroemulsion

Ebenfalls untersuchten Pileni et.al. die Reduktion von Kupfersalzen in einer SDS-Mikroemulsion. [22] In dieser Arbeit wurde deutlich, dass das Vorliegen von isolierten  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel mit dem Überschreiten der kritischen Mizellkonzentration einhergeht. Ebenso nimmt die Größe der Partikel mit zunehmendem Gehalt an SDS ab.

Andere Gruppen erzielten ähnlich Ergebnisse und Partikelgrößen  $< 20 \text{ nm}$  unter Verwendung von CTAB, Tween 80 und Span 80. [23–27] Besonders hervorzuheben in der Arbeit von Wu et.al. sind die Beobachtungen, dass die Verwendung von NaOH statt  $\text{NH}_4\text{OH}$ , bei der Einstellung des pH-Wertes, zu Bildung schwarzer CuO Aggregate führt. [23]

Auch wurde bis zu einer bestimmten Grenze eine Abnahme der Partikelgröße mit zunehmender Reduktionsmittelkonzentration beobachtet. Sun et.al. legten den Fokus ihrer Arbeit auf die Organisation der Partikel und erzeugten mit einem Cu : Ölsäure Verhältnis von 1 : 4 sehr homogene, isolierte, sphärische Partikel. [25]

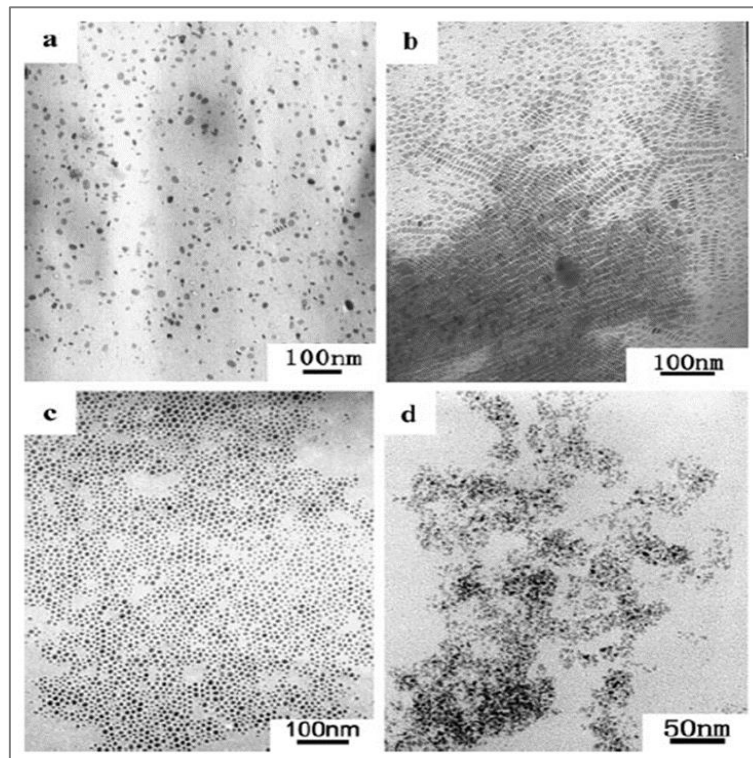


Abbildung 4-2: TEM-Aufnahmen von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln hergestellt durch Reduktion mittels Hydrazin in einer Mikroemulsion mit verschiedenen Stabilisatoren nach Sun et. al. a) Verhältnis Span 80 : Tween 80 von 9 : 1 und Ölsäure : Cu von 3 : 1; b) Verhältnis Span 80 : Tween 80 von 7 : 3 und Ölsäure zu Cu von 3 : 1; c) Verhältnis Span 80 : Tween 80 von 5 : 5 und Ölsäure : Cu von 4 : 1; d) Verhältnis Span 80 : Tween 80 von 5 : 5 ohne Ölsäure. [25]

#### 4.2.2.3 Wässrige Systeme

Die Reduktion in Wasser ohne die Bildung von Mizellen oder einer zweiten Phase führt in den meisten Fällen zu deutlich größeren Partikelgrößen. [28–33] Kleinere Partikel werden erst durch die Zugabe höherer Anteile an Polymeren wie PVP und PEG oder Gelatine als Stabilisator möglich. [34–36] Aufgewachsen auf eine Silica-Oberfläche lassen sich ebenfalls sehr kleine  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel erzeugen. [37] Diese zeigen interessanter Weise eine höhere Resistenz gegen Sintern. Sehr kleine Partikel lassen

sich im rein wässrigen nur durch sehr geringe Konzentrationen und die Verwendung hoher Überschüsse an löslichen Carbonsäuren erzielen. [38,39]

#### **4.2.2.4 Zweiphasen Flüssig-Flüssig Systeme**

1994 entwickelten Brust et.al. eine Methode zur Synthese kleiner Gold Nanopartikel in einem Zweiphasensystem. [40] Dabei wurde Tetrachlorogoldsäure in Wasser gelöst um anschließend das  $\text{AuCl}_4^-$ -Ion mittels Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) in die organische Phase zu transferieren. Wässrig gelöstes  $\text{NaBH}_4$  wurde als Reduktionsmittel verwendet und zum Stabilisieren der Partikel diente Dodekanthiol als Tensid. Erhalten wurden isolierte, hydrophobe Partikel mit einer Größe von ca. 3 nm und enger Größenverteilung. Die Ausbeute betrug dabei 93%. Wegen der beiden flüssigen Phasen bei der keine in der anderen stabil emulgiert vorliegt ist die Rede von einem Flüssig-Flüssig-System (L-L-System).

Yang et.al. übertrugen ab 2006 die Synthese auf  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel. [41–43] Dabei verwendeten sie Ölsäure sowohl als Phasentransferreagenz als auch als Tensid. Als Reduktionsmittel kamen Glucose und Ascorbinsäure zum Einsatz. Andere Gruppen greifen auf  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , Rongalit oder  $\text{NaBH}_4$  zurück. [44–46] Dabei ist festzustellen, dass stärkere Reduktionsmittel zu kleineren Partikeln führen.

Dagostar [47,48] führte die Synthese in einem Wasser / Toluol-System durch mit TOAB als Phasentransferreaktant,  $\text{NaBH}_4$  als Reduktionsmittel und Oleylamin als Tensid. Dabei erzeugt sie gut isolierte Cu-Nanopartikel mit 5 nm Größe. Es konnte gezeigt werden, dass die Partikel auch dann noch stabil in Lösung sind, wenn die Partikelkonzentration um den Faktor 10 erhöht wurde. Nach der Synthese konnten die Partikel durch Niederschlagen mit einem Antisolvent abgetrennt und so aufgereinigt werden.

## 4.3 Material und Methoden

### 4.3.1 Experimente im Batch

Alle Experimente zur Untersuchung der erarbeiteten Synthese wurde im Batch durchgeführt. Als Reaktionsgefäß diente ein Dreihalskolben. Zwei der Hälse wurde mit einem Kautschuk-Stopfen als Septum verschlossen. Der dritte Hals wurde mit einem Tropfenfänger nach Stutzer versehen. Über diesen Hals wurden die Experimente mit  $N_2$  überlagert.

Zunächst wurde Wasser vorgelegt und darin Kupfernitrat mit einer Konzentration von  $0,05 \text{ mol l}^{-1}$  bis  $7 \text{ mol l}^{-1}$  gelöst. Es ergibt sich eine hell- bis tiefblaue Lösung.

In einem separaten Gefäß wurde das organische Lösemittel vorgelegt. Als organische Lösemittel wurden i-Propanol, Ethylacetat, Toluol und 1-Octadecen eingesetzt. Vornehmlich jedoch i-Propanol und Toluol. In diesem Lösemittel wurde Ölsäure als Tensid für die späteren Partikel gelöst. Das Stoffmengenverhältnis von Ölsäure : Cu betrug dabei 2 bis 10. Die organische Phase wurde zur Kupferlösung dosiert und für 5 min bis zu 1 h durchmischt und dabei inertisiert. Dies führt zu einer leichten Entfärbung der wässrigen Phase und einer hellblauen Färbung der organischen Phase.

Eine dritte Lösung mit dem gleichen organischen Lösemittel wurde angefertigt. Hierin wurde ein langkettiger primäres Alkylamin gelöst. Verwendet wurden Octylamin, Dodecylamin und Oleylamin. Das Verhältnis von Amin : Cu betrug dabei 2 bis 10. Wenn Ölsäure verwendet wurde, lag das Stoffmengenverhältnis von Ölsäure und Amin bei 1. Diese dritte Lösung wurde ebenfalls zu der Kupferemulsion dosiert und für 5 min bis zu 1 h durchmischt und dabei inertisiert. Dies führt zu einer Entfärbung der wässrigen Phase und zu einer tiefblau bis violetten Färbung der organischen Phase.

Die Emulsion mit dem komplexierten Kupfer wurde auf  $20 \text{ °C}$  bis  $50 \text{ °C}$  erhitzt.

Als letzte Lösung wurde das Reduktionsmittel gelöst. Verwendet wurden  $NaBH_4$  oder TBAB. Ersteres wurde dabei in Wasser gelöst, letzteres im organischen Lösemittel. Das Stoffmengenverhältnis zwischen  $NaBH_4$  : Cu betrug  $0,25$  bis  $6$ . Das Stoffmengenverhältnis von TBAB : Cu betrug  $0,25$  bis  $2,7$ . Die Reduktionslösung wurde separat mit  $N_2$  inertisiert. Dann folgte eine rasche Injektion über ein Septum.

Der Reaktionsansatz wurde für 5 min bis 30 min weiter bei der Reaktionstemperatur gerührt. Dann wurde er abgekühlt und in eine Glovebox überführt. Dort erfolgte die Aufarbeitung durch niederschlagen, zentrifugieren und redispersieren.

Das Volumenverhältnis der Phasen organisch : wässrig betrug 1 bis 10. Je nach Verhältnis variierten die Konzentrationen der Tenside und der Reduktionsmittel entsprechend.

### 4.3.2 Experimente im Kapillarreaktor

Für die kontinuierlichen Experimente wurden drei Stammlösungen angesetzt. Grob entsprechen diese den Lösungen aus den Versuchen im Batch.

Für Lösung **1** wurde Kupfernitrat mit einer Konzentration von  $0,05 \text{ mol l}^{-1}$  bis  $7 \text{ mol l}^{-1}$  in Wasser gelöst. Es ergibt sich eine hell- bis tiefblaue Lösung.

## Cu-Nanopartikel

Lösung **2** setzte sich zusammen aus dem organischen Lösemittel (i-Propanol oder Toluol). Darin wurden Ölsäure und ein Amin (Octylamin, Dodecylamin oder Oleylamin) gelöst.

Lösung **3** schließlich enthielt das Reduktionsmittel ( $\text{NaBH}_4$  oder TBAB) in einem Lösemittel (Wasser, i-Propanol oder Toluol). Da  $\text{NaBH}_4$  bei einem neutralen pH-Wert nicht für längere Zeit stabil ist, wurde der pH-Wert mit NaOH oder  $\text{NH}_4\text{OH}$  auf etwa 12 eingestellt.

Die drei Lösungen wurden über Spritzenpumpen der Modellreihe Pump 11 Elite von Harvard Apparatus bzw. Kolbenpumpen P4.1 der Firma Knauer gefördert. In einem ersten Mikromischer werden **1** und **2** gemischt, um die Cu-Komplex-Emulsion zu bilden. Es folgt ein zweiter in dem **3** mit der Emulsion gemischt wird. Eine Kapillare von 1 mm Innendurchmesser und 10 m Länge dient als Durchflussreaktor.

## 4.4 Ergebnisse und Diskussion

### Prozessentwicklungsphase 1

Idee - Prototyp - Proof-of-Principle

---

#### 4.4.1 Wahl einer geeigneten Synthese

Nach der Literaturrecherche in Kapitel 4.2 wurde die L-L-Reduktion als aussichtsvollste Methode ausgewählt. Alle Komponenten der Synthese sind flüssig oder liegen gelöst vor. Dies ist die Grundvoraussetzung für ein kontinuierliches Verfahren. Mit der Methode lassen sich bei moderaten Bedingungen in kurzer Zeit sehr kleine Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel erzeugen. Diese liegen in einer organischen Phase stabil vor und lassen sich einfach vom Reaktionsmedium und Nebenprodukten abtrennen und so aufarbeiten. Dies eröffnet auch die Möglichkeit die erzeugten Partikel direkt auf einem Substrat niederzuschlagen.

Für den Start der Syntheseversuche wurde sich grob an dem Rezept von Dagostar [48] orientiert. Es wurden jedoch einzelne Reaktanten substituiert, um für eine spätere Katalyse möglicherweise schädliche Elemente zu vermeiden. Für die Auswahl der Substitute wurde auf die Ergebnisse der anderen betrachteten Arbeiten zurückgegriffen.

##### 4.4.1.1 Rezeptur nach Dagostar

Für die L-L-Reduktion werden bei Dagostar vier Lösungen angesetzt. Diese setzen sich wie folgt zusammen. Die Lösungen werden nacheinander zugegeben, um jeweils einen Teilschritt des Prozesses durchzuführen.

Tabelle 4-1: Reaktionslösungen für die L-L-Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln nach Dagostar. [47]

Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4
CuCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O 0,01 M			
KCl 2,0 M	TOAB 0,025 M	Oleylamin 0,1 M	NaBH <sub>4</sub> 0,1 M
H <sub>2</sub> O	Toluol	Toluol	H <sub>2</sub> O

Lösung 1 dient dem Lösen des Kupfers, um dieses anschließend in die organische Phase transferieren zu können. Gelöstes Kupfer liegt in Wasser üblicher Weise als Tetraaqua-Komplex vor, welcher zweiwertig positiv geladen ist [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Da in der Arbeit von Dagostar mit TOAB ein kationisches Reagenz zum Phasentransfer eingesetzt wird, ist es für eine möglichst vollständige Überführung dienlich einen anionischen Komplex des Kupfers zu bilden. Dazu wird durch Zugabe von KCl ein großer Überschuss an Cl<sup>-</sup> erzeugt, wodurch sich das Komplexgleichgewicht hin zu Chlorido-Komplexen wie [CuCl<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> verschiebt. Der Umstand des geänderten Komplexes lässt sich in einer Veränderung der Farbe der Lösung beobachten. Von ursprünglich hellblau wird die Lösung grünlich.

In Lösung 2 liegt der Phasentransferreaktant gelöst vor. Das Phasenverhältnis von Lösung 1 zu Lösung 2 beträgt 1 : 1. Am Ende des Phasentransfers liegt die organische Phase orange vor. Die wässrige Phase ist an Farbe verarmt, jedoch bei Dagostar nicht vollständig farblos.

Es ist möglich die beiden Phasen nach dem Cu-Transfer wieder zu trennen. Dies hat keinen Einfluss auf die entstehende Partikelgröße, jedoch wurde festgestellt, dass dies zu einem Verlust an Tensid führen kann und dadurch Agglomeration wahrscheinlicher wird.

Wird Lösung 3 zu dem phasentransferierten Cu in Toluol gegeben, verfärbt sich dieses abermals zu einem dunklen Blau. Der Grund hierfür ist erneut das Ausbilden eines weiteren Komplexes. Die Aminogruppe des Oleylamins zeigt die tiefblaue Färbung, die typisch ist für Cu-Amminkomplexe. Darüber hinaus kann an der Phasengrenze das Entstehen einer flockigen, weißlichen Zwischenphase beobachtet werden. Hier bildet das Tensid Oleylamin stabile Mizellen aus.

Durch die Zugabe von Lösung 4 kommt es innerhalb von Sekunden bis wenigen Minuten zur Reduktion und damit zum Farbumschlag des Ansatzes. Die Farbe ändert sich graduell über Weiß, helles Orange zu dunklem Braun.

Das endgültige Phasenverhältnis beträgt 1 : 1. Die beiden Phasen können nach der Synthese mittels Sedimentation separiert werden. Die Partikel werden durch die Zugabe von Ethanol zur organischen Phase niedergeschlagen und können so isoliert werden. Anschließend können sie in unpolaren Lösemitteln redispersiert werden.

### **4.4.1.2 Anpassung der Synthese für diese Arbeit**

Halogene und Sulfate sind bekannte Katalysatorgifte. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit auf Reagenzien verzichtet, die diese Elemente enthalten, da nicht gewährleistet werden kann, dass diese durch Aufreinigungsschritte vollständig entfernt werden. Dies bedingt, dass einige der von Dagostar verwendeten Edukte ersetzt werden müssen.

Als Kupferquelle wird  $\text{CuCl}_2$  durch  $\text{CuNO}_3$  ersetzt, was einen weiteren Vorteil mit sich bringt. So liegt ein halogenfreies Salz vor, welches sich bei höheren Temperaturen unter Freigabe von Stickoxid zu  $\text{CuO}$  zersetzt. Dadurch liegen auch bei unvollständiger Umsetzung nach der Kalzinierung keine Verunreinigungen mit Edukten vor.

Der Phasentransferreaktant TOAB wird als halogenhaltige Reagenz ebenfalls als kritisch betrachtet. Yang et.al. haben Ölsäure als geeignete Reagenz zum Phasentransfer aufgeführt, [41] daher wurde auf diese zurückgegriffen. Da die Ölsäure, sofern sie dissoziiert, anionisch vorliegt, kann auch auf die Zugabe von  $\text{KCl}$  zur Bildung eines Chlorokomplexes verzichtet werden. Somit wären alle Halogene auf der Synthesevorschrift entfernt.

Ölsäure dient neben seiner Phasentransferfunktion auch als stabilisierendes Tensid. Da Ishizaki et.al. [16] aufführen, dass eine 1 : 1 Mischung von Carboxylen und Aminen zu den kleinsten Partikeln führt wird dieses Verhältnis für Ölsäure und Oleylamin gewählt. Für einen ausreichenden Phasentransfer und Stabilisierung wurde ein hoher Überschuss an Tensiden gewählt.

Das Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  wird beibehalten, daneben wird jedoch auch tert-Butylamin Boran Komplex als Alternative untersucht. Das Ausgangsrezept ändert sich dadurch wie in Tabelle 4-2 zu sehen.

Tabelle 4-2: Reaktionslösungen für die L-L-Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln als Ausgangsexperiment für diese Arbeit.

Lösung 1	Lösung 2	Lösung 3	Lösung 4
CuNO <sub>3</sub> 3 H <sub>2</sub> O 0,05 M	Ölsäure 0,5 M	Oleylamin 0,5 M	NaBH <sub>4</sub> 0,35 M
H <sub>2</sub> O	Toluol	Toluol	H <sub>2</sub> O

Die sonstigen Prozessbedingungen werden wie folgt festgelegt. Das Phasenverhältnis von 1 : 1 wird beibehalten. Der pH-Wert der Lösungen wird nicht eingestellt. Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt. Für den Phasentransfer, die Durchmischung mit dem Liganden und die Reduktion wird jeweils ein Zeitraum von 1 h festgesetzt.

Da Cu<sup>0</sup>-Kolloide sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff sind und rasch wieder oxidiert und aufgelöst werden, muss in inerter Atmosphäre gearbeitet werden. Dazu werden alle verwendeten Lösungen mittels Stickstoffbegasung von Sauerstoff befreit. Die Reaktion selbst wird stickstoffüberströmt durchgeführt.

#### Aufarbeitung

Um die Partikel vom restlichen Reaktionsansatz zu isolieren, wird das gesamte Volumen mit der doppelten Menge Methanol beaufschlagt. Die Partikel lassen sich so niederschlagen und durch Zentrifugation und anschließendes Dekantieren der Reaktionslösung isolieren. Zur Analyse werden die Nanopartikel in Toluol redispergiert.

#### 4.4.2 Proto-Experiment

Erste Experimente nach der abgewandelten Synthese wurden durchgeführt und der Reaktionsverlauf mit Aufnahmen der einzelnen Prozessschritte in Abbildung 4-3 dokumentiert.

Das Auflösen des Kupfersalzes resultiert in einer hellblauen Lösung (a). Nach Durchmischung mit der ölsäurehaltigen organischer Phase trennt sich der Ansatz innerhalb weniger Minuten wieder scharf in zwei Phasen. Beide Phasen sind in etwa gleich stark bläulich gefärbt (c). Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass der Phasentransfer des Kupfers selbst bei hohem Überschuss an Ölsäure unvollständig ist und noch ein erheblicher Anteil Cu<sup>2+</sup> in der wässrigen Phase verbleibt.

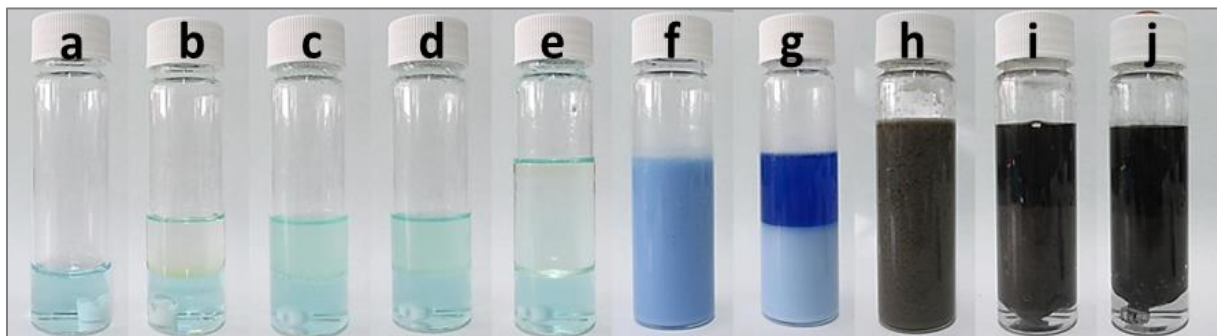


Abbildung 4-3: Veränderung der Reaktionslösung während des Prozesses zur Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel mittels L-L-Reduktion. a) wässrige Cu<sup>2+</sup>-Lösung; b) Zugabe von Ölsäure in Toluol; c) dispergieren von b für 15 min; d) nach 5 min absetzen; e) Zugabe von Oleylamin in Toluol; f) dispergieren von e für 15 min; g) nach 30 min absetzen; h) Zugabe von NaBH<sub>4</sub> in Wasser + anschließendes dispergieren für 5 min; i) nach 60 min absetzen; j) nach 180 min absetzen.

Nach Zugabe von Oleylamin in Toluol und längerem Rühren bildet sich eine milchige Suspension mittelblauer Farbe (f). Nach einer Absetzzeit von 30 min trennt sich die Suspension in zwei Phasen (g). Die obere, organische Phase ist tiefblau gefärbt und klar. Die untere Phase stellt sich weiterhin als trübe Suspension dar, diese hat deutlich an blauer Färbung verloren. Nach noch längerer Absetzzeit sind drei Phasen zu erkennen: Eine tiefblaue organische Oberphase, eine farblose, klare Unterphase und eine weiße Zwischenphase. Aus dem vollständigen Farbverlust der wässrigen Phase lässt sich schließen, dass der Phasentransfer erst durch die Zugabe von Oleylamin komplettiert wird.

Nach der Zugabe der  $\text{NaBH}_4$  Lösung kommt es innerhalb von Sekunden zur Reduktion des Kupfers in der organischen Phase. Dies ist durch einen raschen Farbwechsel zu braun indiziert (h). Innerhalb der ersten Minuten nimmt der Ansatz seine finale, rotbraune Farbe an. Nach beendeter Reaktionszeit liegt das Reaktionsgemisch als grobe, trübe Suspension vor, die schnell beginnt sich zu trennen (i). Innerhalb einer Stunde zeigt sich ein ähnliches Bild wie vor der Reaktion. Es entstehen drei unterschiedliche Phasen. Eine sehr dunkelbraune organische Oberphase, welche die erzeugten Partikel enthält, eine klare, farblose Unterphase und eine trübe Zwischenphase. Diese Schaumphase ist ebenfalls sehr dunkel und scheint ebenfalls Partikel zu enthalten.

Auch durch zentrifugieren lässt sich dieser Schaum nicht vollständig entfernen, eher findet eine Verdichtung dieses statt. Die Schaumphase weist eine höhere Viskosität auf, als die beiden anderen Phasen. Nach dem Zentrifugieren ist diese Zwischenphase so komprimiert, dass sie sich durch schütteln nicht mehr mit den beiden anderen vermischen lässt.

Durch Zugabe von Methanol als Fällungsmittel beginnen die Partikel in der organischen Phase auszuflocken. Die Schaumphase verschwindet, da das Methanol auch als Lösungsvermittler zwischen den Phasen dient. Die  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel lassen sich als schwarzer Niederschlag isolieren. Sie lassen sich vollständig in Toluol redispergieren und zeigen sich als rötlich-braune Kolloidlösung.

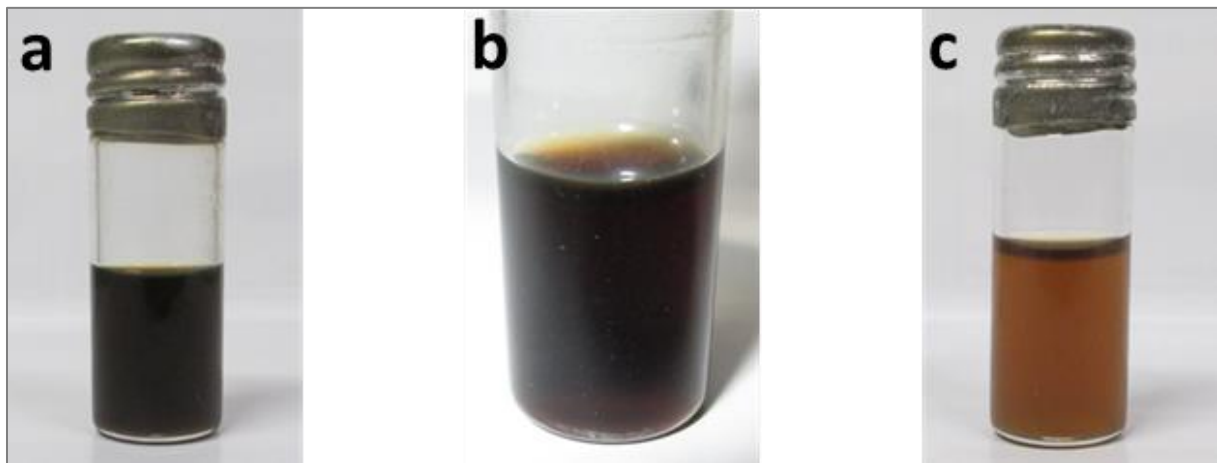


Abbildung 4-4: Redispergierte  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel in Toluol. a) etwa  $3 \text{ g l}^{-1}$ ; b) Vergrößerung von a; c) etwa  $0,3 \text{ g l}^{-1}$ .

Im verdünnten Zustand wird die Partikellösung deutlich heller und durchscheinend. Dadurch ist es möglich ein UV/VIS-Extinktionsspektrum aufzunehmen. Die  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel weisen eine Größe von etwa 3 nm auf, wie in Kapitel 4.4.3 näher ausgeführt. Damit wird die angestrebte Größe von  $< 10 \text{ nm}$  gut erreicht. Generell ist der Flüssig-Flüssig-Ansatz also für das angestrebte Ziel geeignet.

Die Eignung der Synthese für ein kontinuierliches Verfahren wurde ebenfalls getestet. Dazu wurden die einzelnen Lösungen in Spritzen gefüllt und über Mikromischer in einen beheizten Kapillarreaktor

gepumpt. Als Pumpen kamen dabei Dosierpumpen zum Einsatz. Als Reaktionsstrecke wurde eine Kapillare aus durchsichtigem FEP gewählt, um den Reaktionsverlauf nachvollziehen zu können.

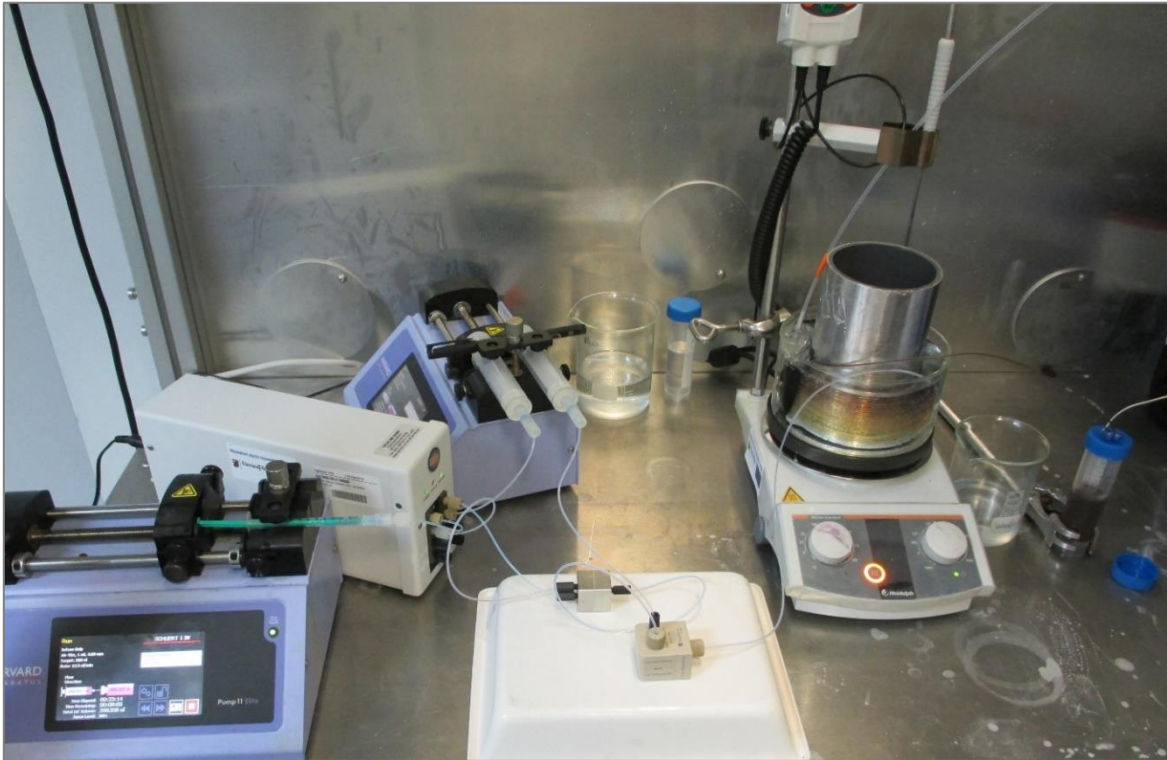


Abbildung 4-5: Beispielhafter Aufbau für den Test der Flüssig-Flüssig-Reduktion von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln in einem kontinuierlichen Reaktor.

Die Farbumschläge, die im Batch beobachtet werden konnten, zeigten sich ebenso in der kontinuierlichen Reaktionsstrecke. Dies gilt sowohl für die starke Blaufärbung bei Zugabe des Amins wie auch für die Veränderung der Farbe während der Partikelbildung. Dies ist sehr gut in der rechten Hälfte von Abbildung 4-5 nachzuvollziehen. Das Synthesergebnis aus dem Batchversuch und der kontinuierlichen Synthese konnte als sehr vergleichbar angesehen werden.

Somit konnte das Rezept nach Brust beziehungsweise Dagostar gut nach den eigenen Ansprüchen angepasst werden. Die Zielvorgabe der Partikelgröße wurde erreicht. Auch die Überführung in ein kontinuierliches Verfahren ist mit dem erarbeiteten Rezept realisierbar. Damit ist das Proof-of-Principle für die Verwirklichung dieses Prozesses erbracht worden und der Prozess kann in seiner Entwicklung in die nächste Phase fortschreiten.

## Prozessentwicklungsphase 2

Parameteridentifikation - Screening - Analyse

### 4.4.3 Charakterisierung der Partikel

Bei etwa 550 nm lässt sich im Extinktionsspektrum der für Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel typische Peak des Partikelplasmon erkennen. Dass dieser nicht sehr ausgeprägt, sondern eher als Stufe vorhanden ist, deutet nach Lisiecki et.al. auf eine Partikelgröße kleiner 3 nm hin. [17] Wertet man das Verhältnis der Absorbanz bei 566 nm / 500 nm aus, ergibt sich ein Wert von 0,84. Dies korrespondiert mit einer Größe von etwa 4 nm.

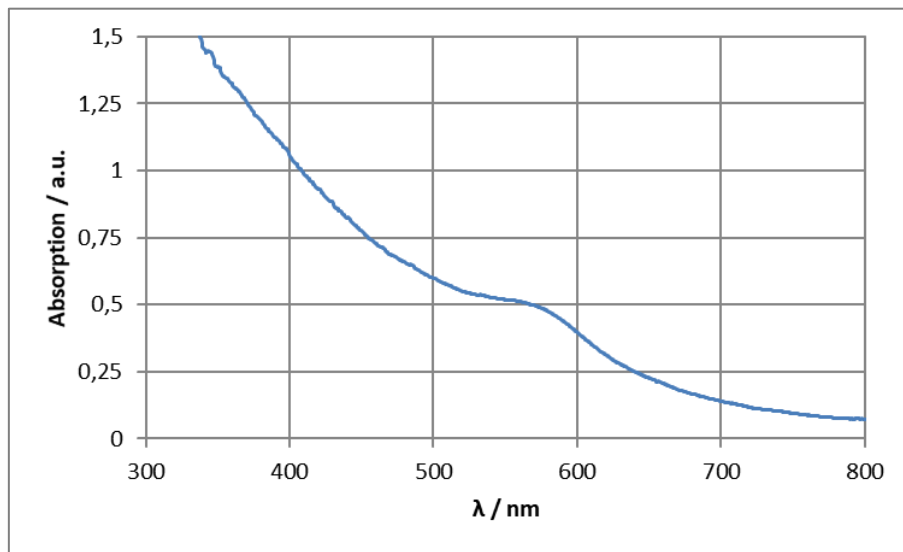


Abbildung 4-6: UV/VIS-Extinktionsspektrum der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel des Ausgangsexperiments mit einer Konzentration von etwa 0,3 g l<sup>-1</sup>.

Die Auswertung mittels dynamischer Lichtstreuung liefert eine Größe von 2,1 nm mit einer Verteilung von 0,9 nm. Daneben wird bei einzelnen Messungen ebenfalls eine zweite Fraktion bei knapp 10 nm detektiert. Deren Volumenanteil beläuft sich auf unter 1%.

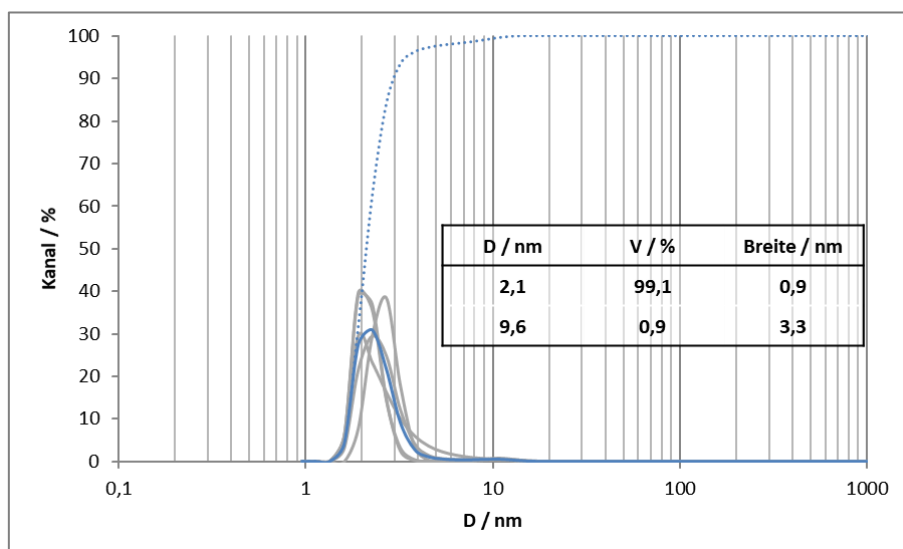


Abbildung 4-7: Partikelgrößenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel des Ausgangsexperiments mit einer Konzentration von etwa 3 g l<sup>-1</sup>.

## Cu-Nanopartikel

Das verwendete Gerät zur Messung der dynamischen Lichtstreuung, Nanotracs Flex, verwendet einen Laser mit einer Wellenlänge von 780 nm. In diesem Nahinfrarotbereich weist Kupfer einen Absorptionskoeffizienten von  $7,8 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$  auf. Es kommt also zu einer merklichen Absorption des Anregungslichts. Die daraus resultierende Erwärmung der Partikel kann zu erhöhter Bewegung und dadurch zu einer Verfälschung des Messergebnisses nach unten führen.

Auch ist für die DLS Messung anzumerken, dass die Partikellösung während der Analyse mindestens kurzzeitig Luftsauerstoff ausgesetzt ist. Das führt dazu, dass die Partikel zunächst oxidiert werden und sich anschließend auflösen wie im nachfolgenden Kapitel 4.4.3.1 näher beleuchtet wird. UV/VIS Messungen und fotografische Aufnahmen zeigen darin, dass die Konzentration der Partikel bereits nach wenigen Minuten merklich abnimmt. Da sich die Größe der  $\text{Cu}^0$ -Partikel somit während der Messung ändern kann, sind die Ergebnisse aus dieser Messmethode daher mit Vorsicht zu betrachten.

Die Betrachtung der Partikel unter dem TEM ergibt ein Bild von überwiegend kleinen Partikeln mit einer durchschnittlichen Größe von 3,5 nm. Die Partikel liegen isoliert vor und sind von ihrer Form überwiegend sphärisch.

Daneben lassen sich jedoch auch Kolonien mit Aggregaten größerer Partikel auffinden. Diese weisen eine Größe von etwa 20 nm auf, lassen sich jedoch aufgrund der Überlagerung der Partikel nicht ausreichend genau mittels ImageJ auswerten.

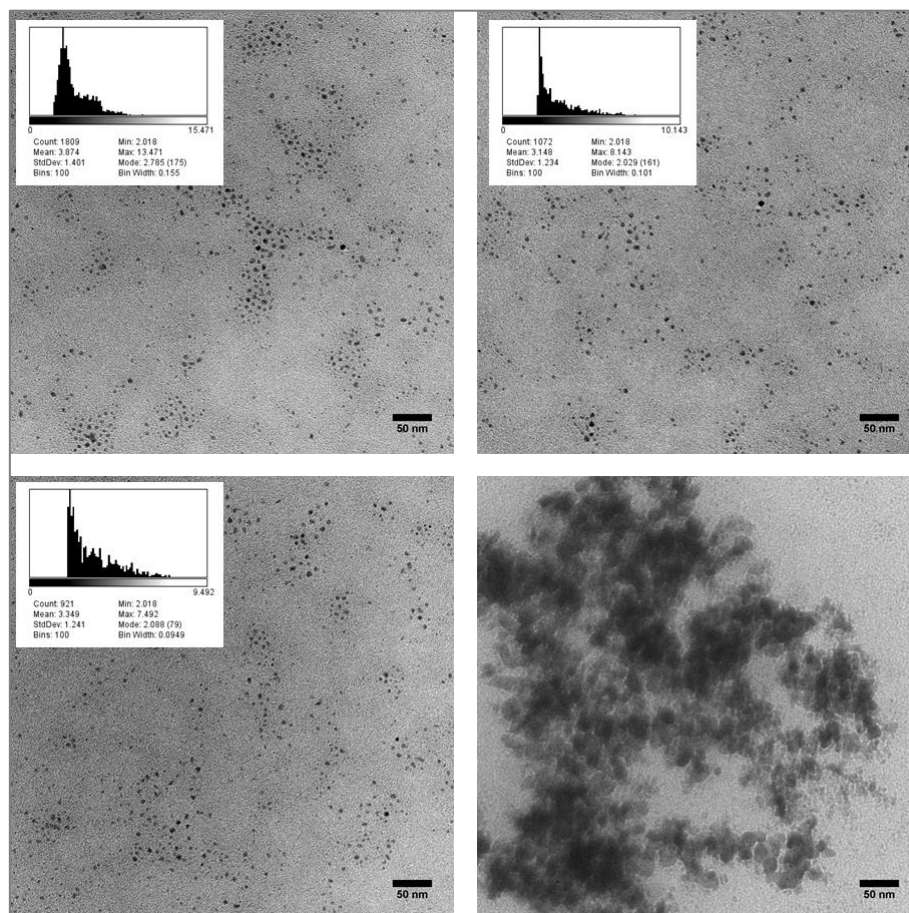


Abbildung 4-8: TEM-Aufnahme der  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel des Ausgangsexperiments.

Die Ergebnisse aus der optischen Messung, der DLS und der Auswertung der TEM Aufnahmen führen zu vergleichbaren Werten. Der Großteil der erzeugten  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel liegt in der angestrebten Größenordnung kleiner 10 nm. Im Mittel der Methoden ergibt sich eine Größe von 3 nm.

Die optische Messung ist in der Lage schnell eine qualitative bis grob quantitative Aussage über die Partikelgröße auszugeben, ohne die Reaktionslösung Luftsauerstoff oder einer Trocknung aussetzen zu müssen. Es gibt jedoch zwei Einschränkungen für diese Messung. Zum einen muss die Partikellösung verdünnt werden, um in Transmission messen zu können. Zum anderen liefert die Methode nur ein Mittelwert über alle Fraktionen und lässt keine differenzierte Unterteilung einzelner Fraktionen und deren Gewichtung zu.

DLS und TEM ermöglichen die Unterscheidung mehrerer Größenfraktionen. Gerade unter dem TEM lassen sich verschiedene Fraktionen gut kenntlich machen. Jedoch ist zu bemerken, dass mittels TEM nie eine ganze Probe ausgewertet werden kann, da zum einen nur ein Äquivalent auf das Grid gegeben wird und zum anderen die Oberfläche des Grids nur lokal untersucht wird. Es ist dadurch möglich, dass das Vorhandensein einer zweiten Fraktion nicht bemerkt wird. Die dynamische Lichtstreuung ermöglicht dieses Auffinden verschiedener Fraktionen, doch können große Partikel kleinere leicht verschleiern. Außerdem muss für die Messung ein Sensor in die Reaktionslösung eingebracht werden, dies bedingt bei Messung mit dem NanoFlex das Öffnen des Probengefäßes. Das Vorhandensein von Sauerstoff ist für Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel jedoch schädlich.

Als beste Charakterisierungsmethode für die Beurteilung der Partikelgröße wird somit das TEM herausgedeutet. Die DLS wird wegen der Korrosion durch Luftsauerstoff nicht weiter verfolgt. Für die zeitnahe online Analytik bietet sich jedoch die Messung des Extinktionsspektrums am stärksten an.

### 4.4.3.1 Einfluss von Luftsauerstoff und Stabilität

Werden die Partikel nach dem Redispersieren in Toluol Luftsauerstoff ausgesetzt, kommt es langsam zur Entfärbung der Kolloidlösung. Dabei wird zunächst die rotbraune Farbe heller, vergleichbar zur Verdünnung unter inerten Bedingungen. Dann ändert sich die Farbe nach Grün, um schließlich wieder das Blau aufzuweisen, welche der Cu<sup>2+</sup> Komplex im organischen vor der Synthese zeigte. In Abbildung 4-9 ist diese farbliche Änderung in Abhängigkeit der Aussetzungsdauer nachzuvollziehen.

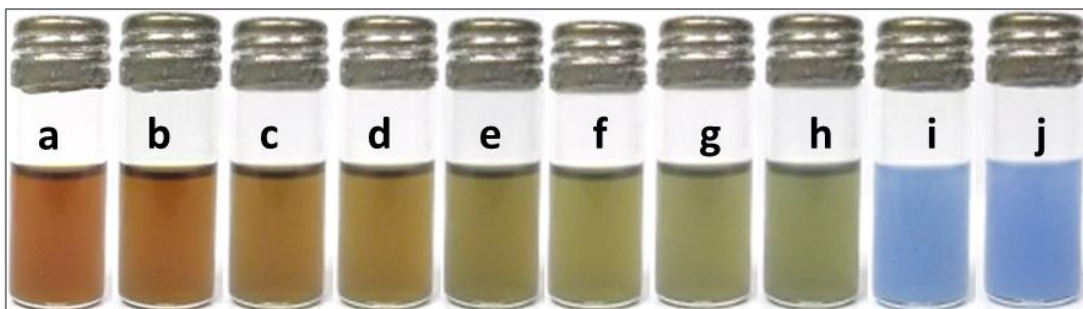


Abbildung 4-9: Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel des Ausgangsexperiments unter Sauerstoffeinfluss. a) inert; b) 1 min; c) 30 min; d) 60 min; e) 120 min; f) 150 min; g) 180 min; h) 210 min; i) 18 h; j) 24 h an Luftsauerstoff.

Das Auflösen der Partikel kann nicht nur an der Veränderung der Farbe verfolgt werden, sondern auch die Form des Extinktionsspektrums ändert sich mit fortschreitender Oxidation der Partikel. Dies kann in Abbildung 4-10 anschaulich verfolgt werden. Neben der Abnahme der Absorption der Partikel verändert sich auch das Verhältnis von  $abs_{566} / abs_{500}$  kontinuierlich von 0,88 zu 2,18. Dies lässt sich damit erklären, dass sich das Spektrum durch das Vorhandensein einer Oxidschicht die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel sukzessive zu Cu@Cu<sub>2</sub>O, Cu@CuO und schließlich zu CuO Partikeln umsetzen. Stepanov zeigte, dass sich der Extinktionskoeffizient von Cu-Nanopartikeln in solcher Weise verschiebt, wenn auf diese eine Oxidschale aufwächst. [49]

Gleichzeitig kommt es zu einer generellen Abnehmen der Absorptionsstärke. Diese ist bedingt durch die Anwesenheit des Amins. Fungiert dieses unter inerten Bedingungen noch als stabilisierendes Tensid, kommt in Anwesenheit von Sauerstoff die korrosive Wirkung auf Kupfer zum Tragen. Die Partikel werden angegriffen und lösen sich als Komplex auf. Bei diesem Vorgang kommt es zunächst zu einer Oxidation der Partikeloberfläche hin zu CuO. Hierin liegt  $\text{Cu}^{2+}$  vor, welches von dem Amin komplexiert wird. Dadurch liegt erneut eine  $\text{Cu}^0$  Oberfläche frei, welche oxidiert wird. Daher kommt es auch dann zur Auflösung der Partikel, nachdem das Probengefäß aus Abbildung 4-9 nach einmaliger Sauerstoffexposition wieder verschlossen wurde.

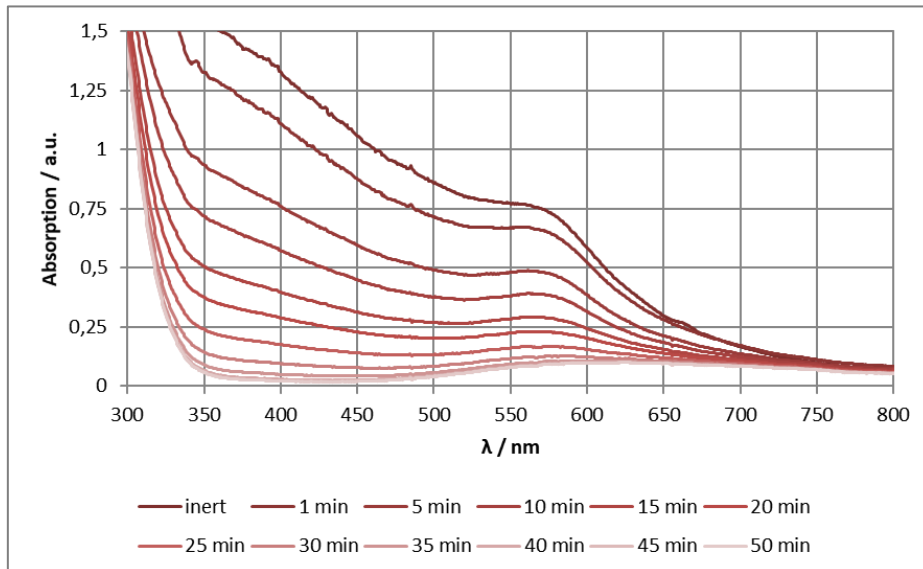


Abbildung 4-10: UV/VIS-Extinktionsspektrum von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln unter Einfluss von Luftsauerstoff.

Dies bedingt, dass die  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel nicht nur unter inerten Bedingungen hergestellt, sondern auch oxidationsgeschützt gelagert werden müssen. Hierbei kann ein kontinuierliches Verfahren Vorteile mit sich bringen, da die Reaktionslösung in der Kapillare vor dem Kontakt mit Luftsauerstoff abgeschirmt ist und so bis zur Weiterverarbeitung transportiert werden kann.

Interessant ist, dass der Farbverlauf während der Synthese der  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel nicht exakt der gleiche ist, wie bei deren Auflösen. Im Verlaufe der Reduktion des Kupferkomplexes in der organischen Phase wurde kein Übergang über eine grünliche Färbung beobachtet. Da die Reduktion sehr schnell abläuft und der Reaktionsansatz konzentrierter war als bei den Versuchen zur Oxidation könnte vermutet werden, dass eine solche grünliche Färbung verschleiert wird. Wird das Ausgangsexperiment jedoch kontinuierlich durchgeführt und als Reaktionsstrecke ein durchsichtiger FEP-Schlauch verwendet, kann der zeitliche Verlauf der Reduktion räumlich getrennt werden. In Abbildung 4-11 kann dieser Reaktionsverlauf verfolgt werden, wobei dieser von unten nach oben fortschreitet. Es ist klar zu sehen, dass es während der Reaktion nicht zur Ausbildung eines grünlichen Zwischenzustandes kommt.

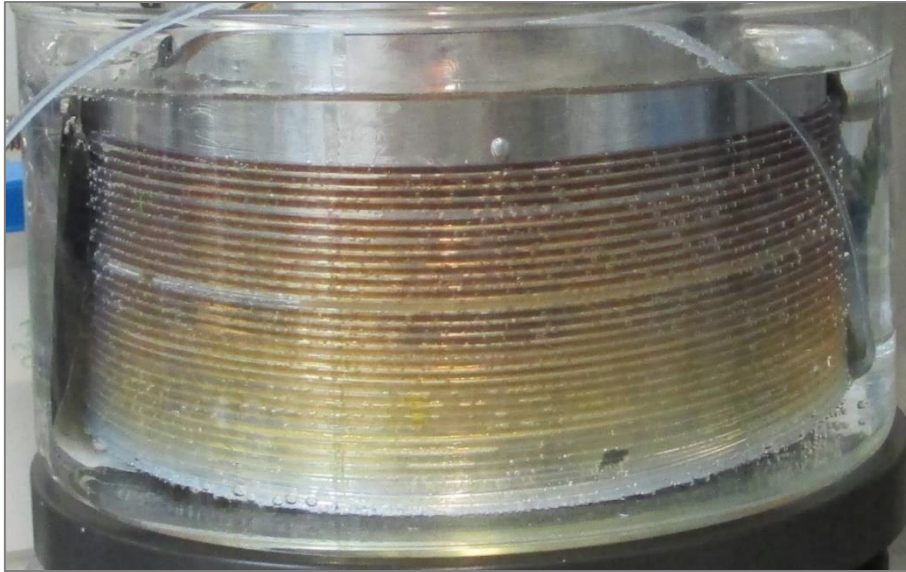


Abbildung 4-11: Reaktionsverlauf des Ausgangsexperiments zur Synthese von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln in einem Kapillarreaktor. Zulauf und Start der Reaktion unten, Reaktorauslass und Ende der Reaktion oben.

Es kann also geschlossen werden, dass die Reduktion des Kupfers während der Reaktion direkt zu metallischem Kupfer erfolgt und nicht über  $\text{CuO}_2$  als Zwischenprodukt verläuft. Dies wird auch dadurch bedingt, dass die Reaktion inert durchgeführt wird und kein Sauerstoff für die Bildung eines Oxides zur Verfügung steht. Es wurde nicht weiter untersucht, ob sich ein solches Zwischenprodukt bilden würde, wenn die Lösungen mit Sauerstoff gesättigt wären.

### 4.4.3.2 Reifung und Alterung

Wurde die Partikellösung nach der Synthese und der Aufreinigung unter inerter Atmosphäre gelagert, ließen sie sich über Wochen aufbewahren, ohne dass sich ein Bodensatz bildet oder die Partikel korrodierten.

Die Farbe und das Spektrum der Partikel ändern sich in den ersten 24 h nach der Synthese noch geringfügig. Die rotbraune Färbung wird noch kräftiger und das Absorptionsspektrum nimmt an Intensität zu. Dies kann in den blauen Absorbanzen in Abbildung 4-12 deutlich ausgemacht werden. Daneben nimmt auch das Verhältnis von  $\text{abs}_{566} / \text{abs}_{500}$  innerhalb des ersten Tages etwas zu. Es steigt von 0,83 auf schließlich 0,87. Dies würde bei reinen Kupferpartikeln einer Größenzunahme von ursprünglich 4 nm auf 6 nm entsprechen. Jedoch wurde diese Größenänderung nicht nochmals mit einem weiteren Messverfahren verifiziert.

## Cu-Nanopartikel

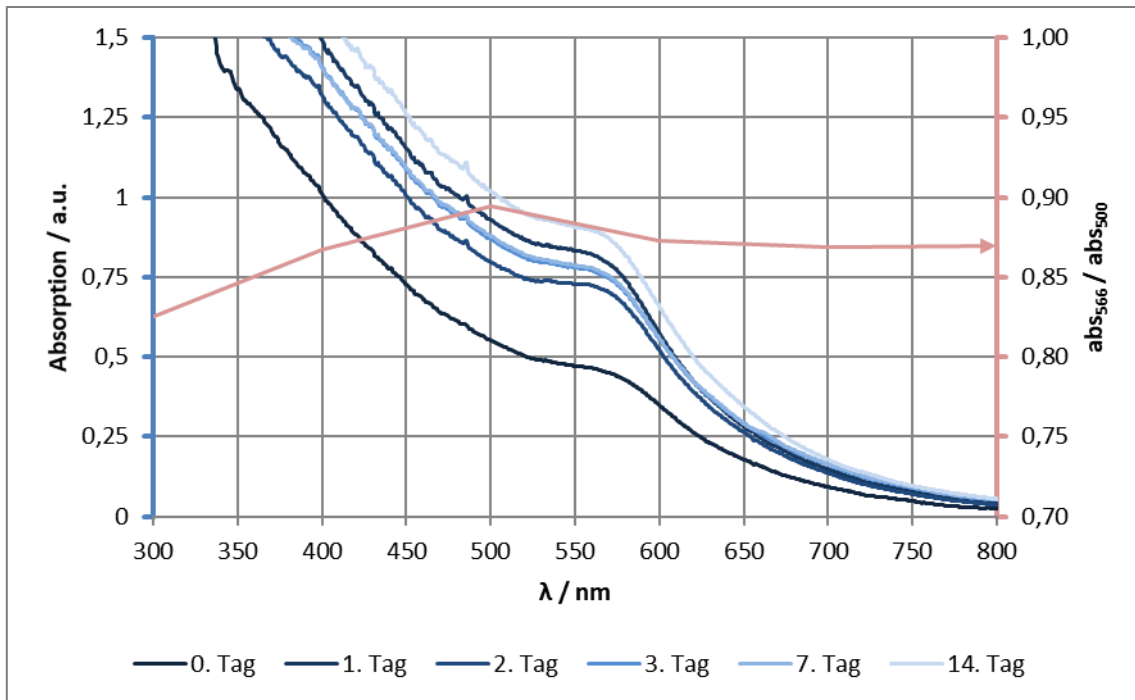


Abbildung 4-12: UV/VIS-Extinktionsspektrum der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel gelagert unter inerten Bedingungen für mehrere Tage. blau) Extinktionskurven; rot) Verhältnis der jeweiligen Absorbanz bei 566 nm / 500 nm.

Es ist ebenfalls möglich, dass die Verschiebung des Plasmonpeaks durch eine dünne Oxidschicht auf der Oberfläche der Partikel zustande kommt. Da sich jedoch bei der Aufnahme der Spektren unter Luftsauerstoff gezeigt hat, dass mit der Bildung einer Oxidschicht auch eine Korrosion der Partikel einhergeht und diese zu einer Abnahme der Absorptionsintensität führt, ist dies unwahrscheinlich.

In beiden Fällen lässt sich dennoch aussagen, dass die Reaktion nach der Synthese innerhalb des ersten Tages noch geringfügig fortschreitet, sich dann jedoch stabile Partikel ausgebildet haben, die die angestrebte Größe < 10 nm erreichen.

Das Wachstum der Partikel nach der Synthese innerhalb des ersten Tages wurde noch eindringlicher untersucht. Dabei zeigte sich, dass innerhalb der ersten 21 h noch ein deutliches Wachstum zu verzeichnen ist. Das Absorptionsspektrum bildet merklich eine Schulter bei etwa 566 nm aus. Dadurch verändert sich das Verhältnis  $abs_{566} / abs_{500}$  deutlich von 0,6 zu 0,9. Dies entspricht einer theoretischen Größenänderung der Partikel von theoretischen 0,4 nm auf 7,5 nm. Die berechneten Größen sind jedoch mit Skepsis zu betrachten, da Lisiecki et.al. aufgeführt haben, dass für sehr kleine Partikel eine höhere Absorption < 500 nm beobachtet wurde, als es das Modell vorhersagt. Eine Anfangsgröße von > 1 nm ist wahrscheinlicher.

## Cu-Nanopartikel

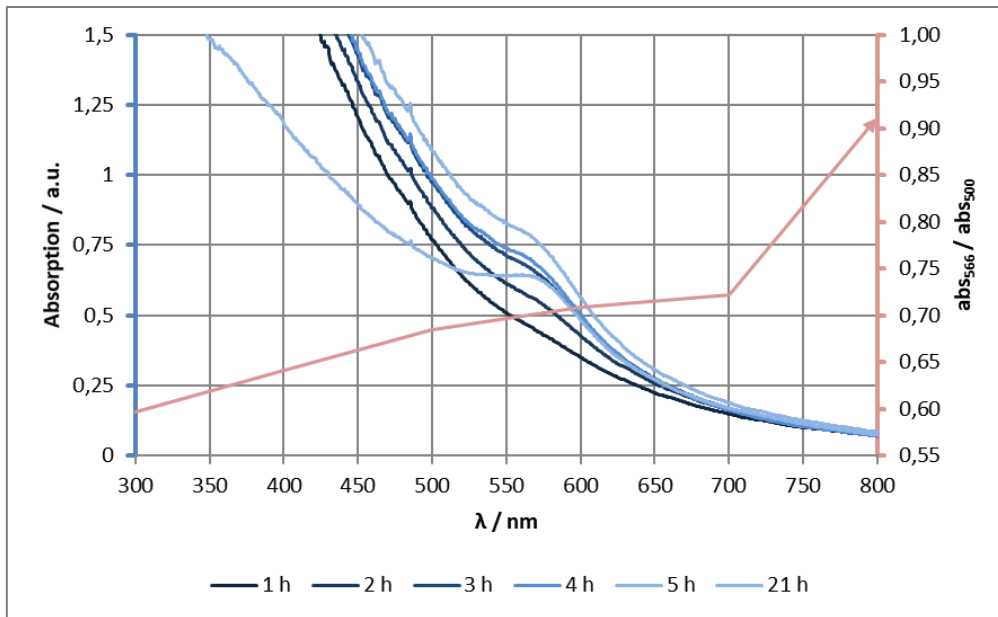


Abbildung 4-13: UV/VIS-Extinktionsspektrum der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in den ersten 24 h nach der Reduktion. (blau) Extinktionskurven; (rot) Verhältnis der jeweiligen Absorbanz bei 566 nm / 500 nm.

Dennoch kann eine stetige Veränderung des Spektrums beobachtet werden. Es findet also innerhalb des ersten Tages eine messbare, kontinuierliche Veränderung über mehrere Stunden statt. Nach diesen 24 h scheint das Wachstum abgeschlossen zu sein, es findet keine weitere Veränderung mehr statt. Dieser Verlauf ist in Abbildung 4-14 dargestellt, wobei die Ergebnisse der beiden Langzeitexperimente zusammen aufgetragen wurden.

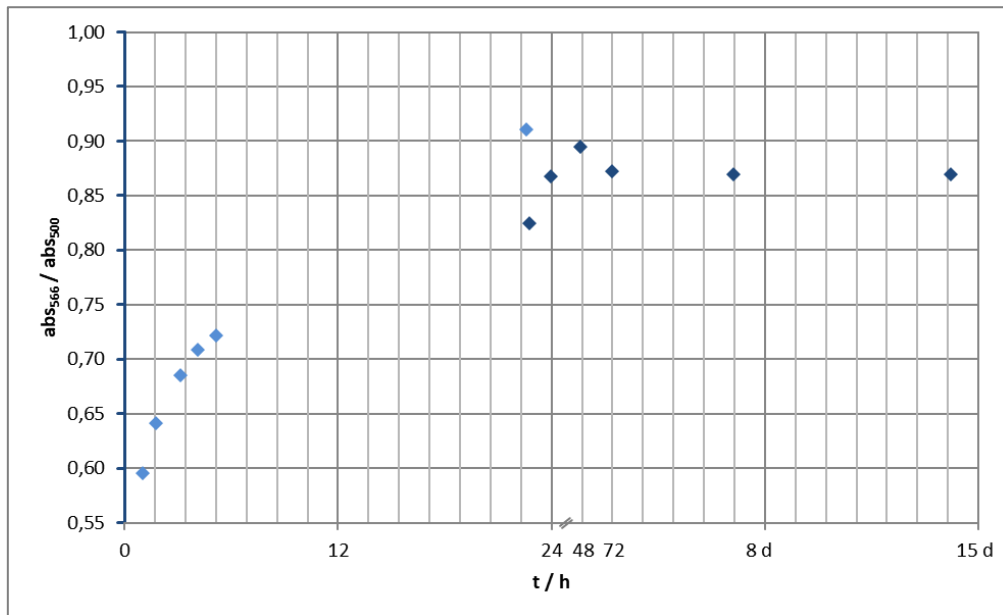


Abbildung 4-14: Entwicklung des Verhältnisses der Extinktion bei 560 nm / 500 nm von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln nach Beendigung der Synthese.

Eine DLS Messung hingegen ergibt für die Partikelgröße nach 24 h einen Wert von 1,9 nm. Da dies nicht den optischen Messungen entspricht und eine Verfälschung der DLS Messung durch Absorption nicht ausgeschlossen werden kann, wird eine TEM-Aufnahme zu Klärung herangezogen. Hierbei werden mehrere Fraktionen gefunden. Den Hauptanteil machen sphärischer Partikel aus, mit einer Größe von circa 3,5 nm. Eine zweite Fraktion setzt sich aus deutlich größeren Kugeln mit einer Größe von

## Cu-Nanopartikel

8 nm – 15 nm zusammen. Daneben werden auch einige Stäbchen gefunden, mit einer Länge von bis zu 50 nm und einer Breite von 3 nm, was dem Durchmesser der kleinen sphärischen Partikel entspricht.

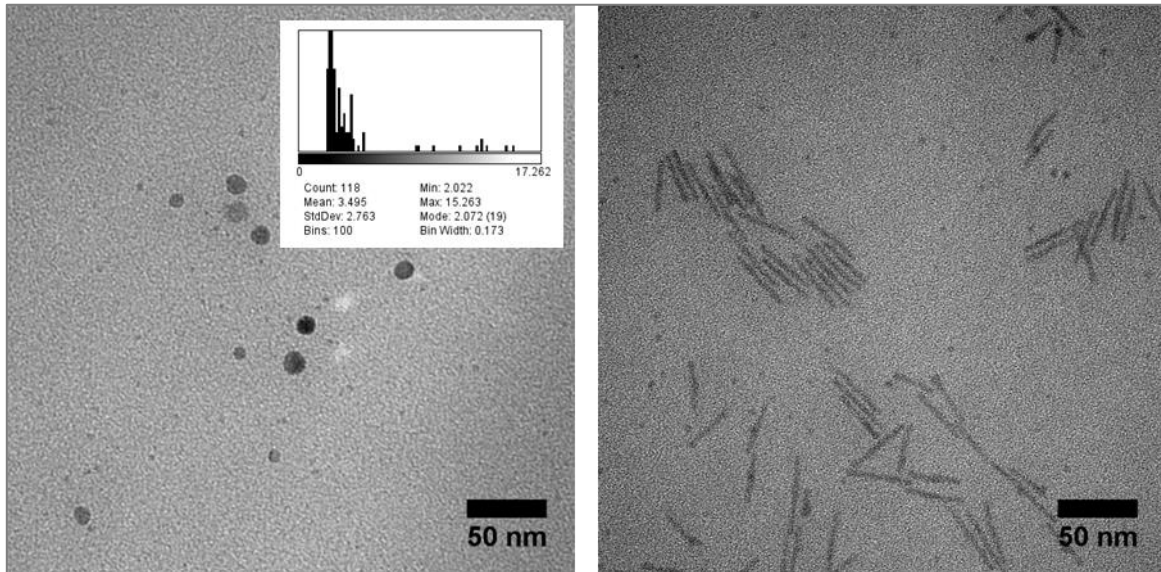


Abbildung 4-15: TEM-Aufnahme der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel des Ausgangsexperiments nach 24 h Reifung.

Das Auftreten der Stäbchen stellt für die DLS eine weitere Verfälschung dar. Bei der internen Auswertung der Partikelgröße werden sphärische Partikel zugrunde gelegt, die in alle Raumrichtungen gleich streuen. Davon kann bei Stäbchen nicht ausgegangen werden. Da die TEM Aufnahmen zeigen, dass auch nicht-sphärische Formen auftreten und die Absorption der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel eine Verfälschung der DLS bewirken kann, wird die DLS nicht mehr verwendet.

Das Auftreten von Stäbchen beeinflusst auch die Form des Extinktionsspektrums der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel. [50,51] Die Veränderung des Seitenverhältnisses bewirkt eine Verschiebung des Plasmonpeaks hin zu längeren Wellenlängen und verstärkt diesen gleichzeitig. Eine Verschiebung des Peaks während der 24 stündigen Wachstumsphase konnte nicht beobachtet werden. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die Stäbchen nicht durch späteres Koaleszieren entstanden sind, sondern bereits während der Hauptreaktionszeit entstanden sind.

Für das Entstehen dieser Stäbchen während der Reaktion können zwei Ursachen herangezogen werden. Zum einen kann es durch eine ungünstige Zusammensetzung des ternären Gemisches aus Wasser, Toluol und Tensiden zur Ausbildung von Mizellen unterschiedlicher Formen kommen. [52] Diese können im Folgenden dazu führen, dass auch die entstehenden Partikel diese Formen annehmen. Die nach dem Ausgangsrezept erzeugte Mischung liegt im 3-Phasen-Diagramm in einem Übergangsbereich, in dem sich O/W-Mizellen, W/O-Mizellen aber auch Stäbchen bilden können. Dies würde mit dem Bild der mehreren Fraktionen auf den TEM-Aufnahmen übereinstimmen. Auch dort sind neben Partikel verschiedener Größen neben Stäbchen vorhanden.

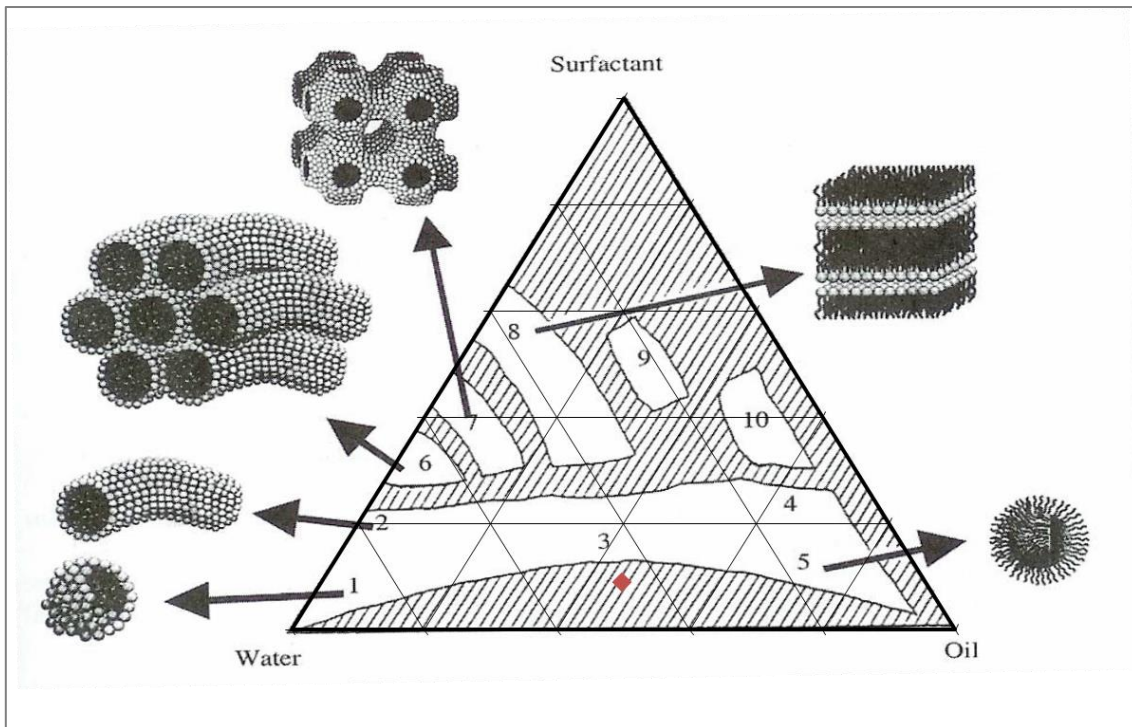


Abbildung 4-16: Verschiedene Mizell-Formen die sich in ternären Wasser / Öl / Tensid Mischungen bilden können nach Zhang et. al. [52] ♦ Zusammensetzung des Ausgangsexperiments.

Eine alternative Möglichkeit für die Entstehung der Stäbchen ist das Wachstum von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  Stäbchen durch die Zugabe der basischen  $\text{NaBH}_4$  Lösung. Diese weist in der verwendeten Konzentration einen pH-Wert von etwa 12 auf.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  tendiert zu einem koordinierten Wachstum in Stäbchenform, wenn zu einer Kupferlösung Hydroxide bei moderatem pH-Wert gegeben werden. [53] Dieser Vorgang geht auch an Wasser-Öl-Grenzfläche vor sich. [54,55] Begründen lässt sich die Tendenz zu Stäbchen mit der quadratisch-planaren Koordination der  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  Verbindung, welche Cu-OH-Cu Verbindungen ausbildet.

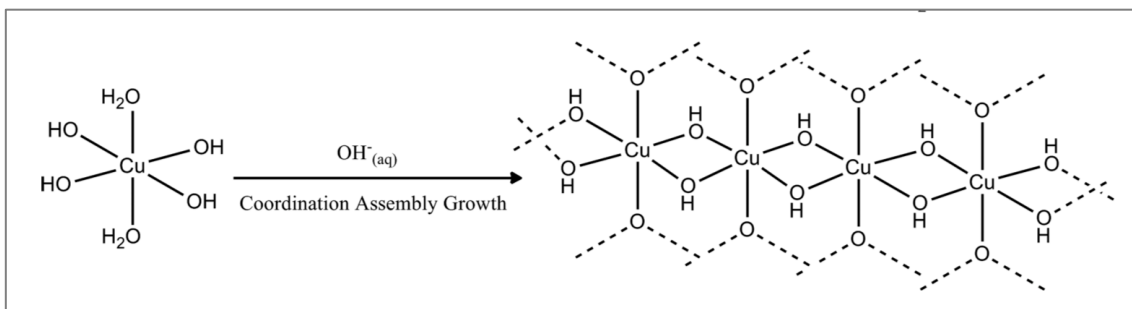


Abbildung 4-17: Möglicher Mechanismus des Wachstums von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  Stäbchen nach da Silva et. al. [53]

Für Emulsionen ist jedoch zu bemerken, dass Li et.al die Bildung von Stäbchen nur bei einem erhöhten Wassergehalt beobachten konnten. [54] Ebenfalls gegen diese Möglichkeit spricht, dass  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  Nanopartikel das Extinktionsspektrum viel stärker verändern müsste als dies beobachtet wurde.

Um dennoch zu prüfen ob sich die Bildung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  für das Entstehen der beobachteten Stäbchen verantwortlich ist, wurde die Kupfersalzlösung mit HCl sauer gestellt. So kommt es bei der Zugabe der Reduktionsmittellösung zuerst zu einer Neutralisation, bevor eine mögliche Fällung als Hydroxid einsetzen könnte.

## Cu-Nanopartikel

Durch die Anwesenheit von  $\text{Cl}^-$  in der Kupferlösung verändert sich deren Farbe nicht. Die Konzentration an  $\text{Cl}^-$  ist deutlich niedriger als die Kupferkonzentration, so dass eine Bildung eines grünlichen Kupfer-Chlorokomplexes nicht beobachtet werden kann. Auch bei der Überführung in die organische Phase wird keine ersichtliche Änderung wahrgenommen.

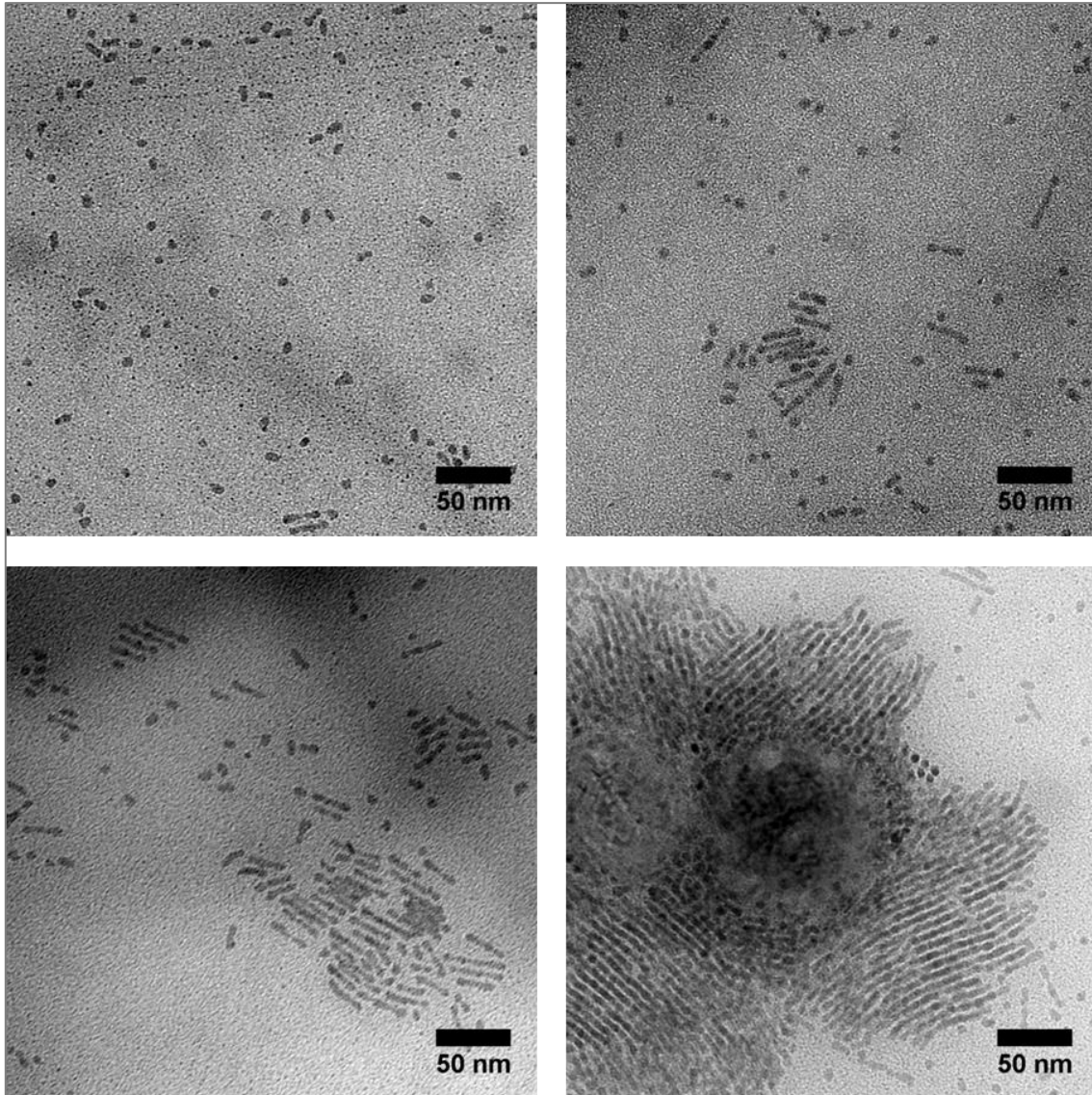


Abbildung 4-18: TEM-Aufnahmen von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln die mittels L-L-Reduktion erzeugt wurden. Die Kupferlösung dabei wurde zuvor mit  $\text{HCl}$  sauer gestellt, um einen neutralen pH-Wert während der Reaktion zu gewährleisten.

Auf den TEM-Aufnahmen des Versuches in Abbildung 4-18 lassen sich wieder zwei sphärische Fraktionen finden. Sehr kleine Partikel mit etwa 2 nm Durchmesser und deutlich größere mit circa 10 nm. Daneben finden sich wieder Stäbchen unterschiedlicher Länge von 20 nm bis 100 nm. Da bei diesem Experiment auf Grund des eingestellten pH-Wertes davon ausgegangen werden kann, dass sich kein  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  gebildet hat, kann dieser Erklärungsansatz als widerlegt angesehen werden.

Zwei Auffälligkeiten sind bei diesen Stäbchen hervorzuheben. Es lassen sich übergeordnete Strukturen finden. Dies deutet darauf hin, dass sich komplexe Mizell-Strukturen aufgebaut haben. Innerhalb derer es zum Wachstum des reduzierten Kupfers kommt. Außerdem weisen die Stäbchen keine einheitliche, glatte Struktur auf, sondern scheinen sich aus sphärischen Partikeln zusammen gelagert zu haben. Es kann vermutet werden, dass die  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel durch die Zugabe des Reduktionsmittels zunächst sphärische Keime bilden. Während deren Wachstum sind diese durch die Mizellen in ihrer Möglichkeit

durch das Reaktionsmedium zu diffundieren gehemmt, so dass es zum Zusammenwachsen von Partikeln innerhalb der Kanäle der Mizellen kommt.

Durch die Beobachtungen zeigt es sich als wahrscheinlich, dass sich die Form und Größe der Partikel durch das Reaktionsmedium einstellen lässt. Für die weitere Entwicklung des Prozesses wird daher das ternäre Gemisch weiter untersucht.

#### 4.4.4 Untersuchung des Reaktionsmediums

##### 4.4.4.1 Ternäre Zusammensetzung

Die Zusammensetzung aus Wasser-Toluol-Tensid nicht nur für die Gestalt der Partikel eine Rolle spielt, sondern zudem auch für die Ausbildung der Zwischenphase verantwortlich ist, erfolgt zunächst eine prozesstechnische Betrachtung des Problems. Da die Zwischenphase eine höhere Viskosität als die beiden anderen Phasen aufweist und sich dieser Schaum bei Schereinwirkung noch verfestigt, ist damit zu rechnen, dass Verstopfungen in einem kontinuierlichen Prozess entstehen können. Das Ausgangsgemisch setzt sich aus einem Massenanteil von 45,7% Wasser, 45,5% Toluol und 8,8% Tensiden zusammen.

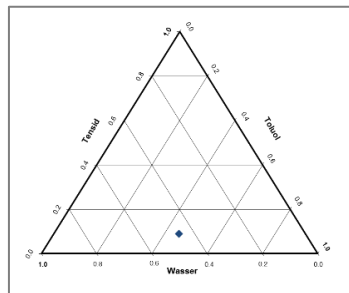


Abbildung 4-19: Zusammensetzung des ternären Reaktionsmediums des Ausgangsexperiments.

Bei der Versuchsprotokollierung ist zu beobachten, dass sich der Schaum erst nach der Zugabe des Amins bildet. An der Schaumbildung ist also das Amin oder eine Kombination aus Amin und Ölsäure beteiligt. In mehreren Versuchsreihen wird die Komposition des Gemisches variiert und die zeitliche Stabilität und Festigkeit der Zwischenphase bzw. des Schaums beurteilt.

Bei der Mischung von purem Oleylamin mit Ölsäure kommt es zu Bildung des Oleylammoniumoleats unter Hitzeentwicklung. Dieses wird bei Raumtemperatur langsam gelartig bis fest. Wird dieses ohne Zugabe von Toluol mit Wasser gemischt, ergeben sich in beiden Extremfällen Mischungen, die nicht in einem kontinuierlichen Prozess verarbeitet werden können. Ein geringer Wasseranteil von 2% in dem Zweistoffgemisch führt zur Bildung kleiner, fester Strukturen im Oleat-Gel. Ein Tensidgehalt von 1,5 % in Wasser löst sich ebenfalls nicht und führt zur Bildung eines festen Tensidstücks. Dieses Verhalten wird bei allen Mischungen dieser drei Komponenten beobachtet.

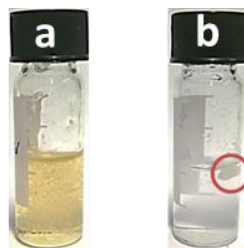


Abbildung 4-20: Mischungen aus  $H_2O$  und Oleylammoniumoleat. a) 2%  $H_2O$ ; b) 98,5%  $H_2O$ .

In Abbildung 4-21 wird gezeigt, wie sich das Fließverhalten einer Mischung aus Wasser und Tensid das organische Lösemittel Toluol gegeben wird. Schon bei einem Toluolanteil von 18% erhöht sich die Fließfähigkeit des Gemisches drastisch (a). Dennoch ist bis zu einem Toluolgehalt von 30% neben der organischen Phase nur eine feste, gelartige Wasser-Tensid-Phase auszumachen (c). Ab einem Gehalt von 39% ist eine klare Wasserphase auszumachen, dennoch bleibt ein klebriger gelartiger Bodensatz, der sich nicht dispergieren lässt (d). Steigt der Toluolanteil noch weiter auf 46%, können nur noch zwei scharf getrennte Phasen ausgemacht werden (e-g).

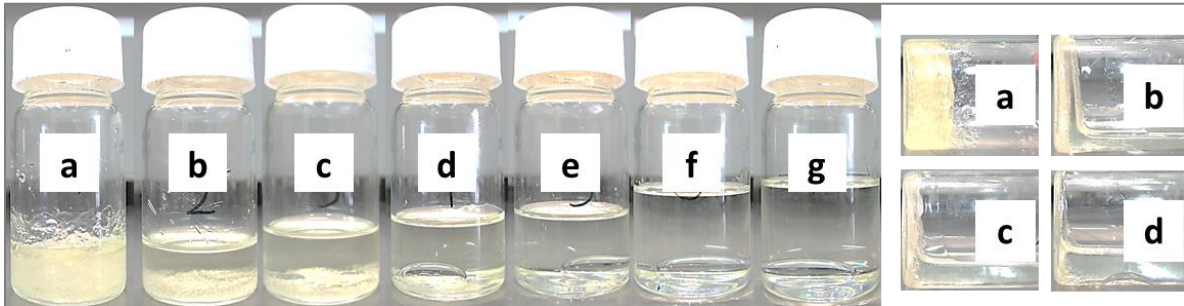


Abbildung 4-21: Verhalten des ternären Gemisches aus  $H_2O$ :Oleylammoniumoleat:Toluol unter Variation des Toluolgehaltes. a) 14 : 86 : 0; b) 12 : 71 : 18; c) 10 : 60 : 30; d) 9 : 52 : 39; e) 8 : 46 : 46; f) 6 : 38 : 56; g) 5 : 32 : 63.

Für die Erzeugung eines fließfähigen Gemisches ist also ein erheblicher Anteil an organischem Lösemittel notwendig. Bei der Versuchsreihe in Abbildung 4-21 wurde der Wasseranteil dabei stets niedrig gehalten. In einer weiteren Versuchsreihe wurde nun eine Mischung aus Toluol und Tensid mit einem Verhältnis von 64% Toluol und 36% Tensid vorgelegt und hierzu Wasser dosiert.

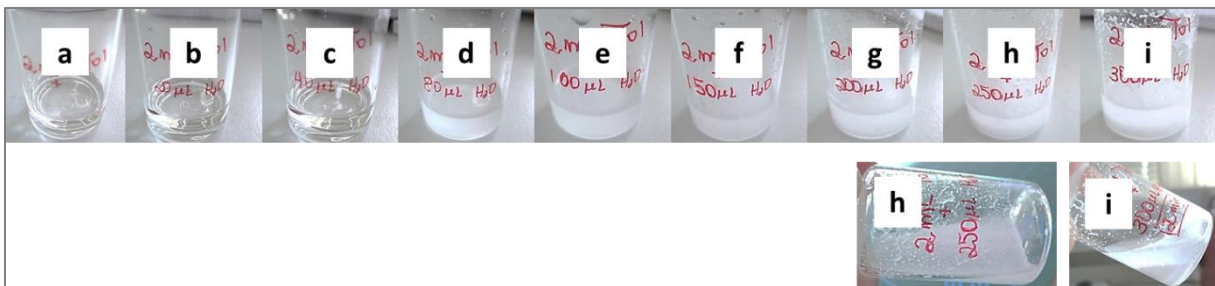


Abbildung 4-22: Verhalten des ternären Gemisches aus  $H_2O$  : Dodecylamin : Toluol unter Variation des Wassergehaltes. a) 0 : 36 : 64; b) 1 : 36 : 63; c) 1 : 36 : 63; d) 3 : 35 : 62; e) 4 : 35 : 61; f) 5 : 34 : 60; g) 7 : 34 : 59; h) 8 : 33 : 58; i) 10 : 33 : 57.

In Abbildung 4-22 ist auszumachen, dass bereits bei 3% Wasser eine Trübung des Gemisches beginnt (d). Bei 7% Wassergehalt beginnt Schaumbildung (g). Der Schaum löst sich jedoch noch schnell auf und lässt sich dispergieren. Bei 8% bleibt die Mischung nach dem Scheren dauerhaft trüb und der Schaum beginnt an der Wandung des Gefäßes zu haften (h). Ab einem Gehalt von knapp 10% trennt sich die Mischung in zwei Phasen (i). Die obere Phase zeigt sich klar, während sich die abgesetzte Phase vom Fließverhalten wie ein Pulver verhält und eher rollt als fließt.

Zu vermerken ist, dass bei diesen Versuchen nur Dodecylamin als Tensid verwendet wurde. Ohne die Anwesenheit von Ölsäure wird die gebildete Phase nicht gelartig, doch problemlos fließfähig ist sie nicht. Octylamin zeigt bei einzelnen Versuchen ein ähnliches Bild. Die Kettenlänge des Amins hat also ab einer gewissen Länge maximal geringen Einfluss auf das Verhalten der gebildeten Schaumphase.

Die Zugabe von Tensid zu verschiedenen Mischungen aus Wasser und Toluol in Abbildung 4-23 komplettiert das Bild. Bei sehr niedrigem Gehalt an Wasser bleibt das ternäre Gemisch auch bei einem Tensidgehalt bis zu 40% gut fließfähig. Steigt der Wassergehalt, so beginnt das Gemisch schon bei

niedrigem Gehalt an Tensid viskoser zu werden und es bleibt ein schaumiger, zähflüssiger Film an der Wandung haften. Bei einem Überschuss an Wasser wird die Mischung bereits bei geringen Prozenten an Tensid deutlich zähflüssiger und bildet einen klebenden Film.

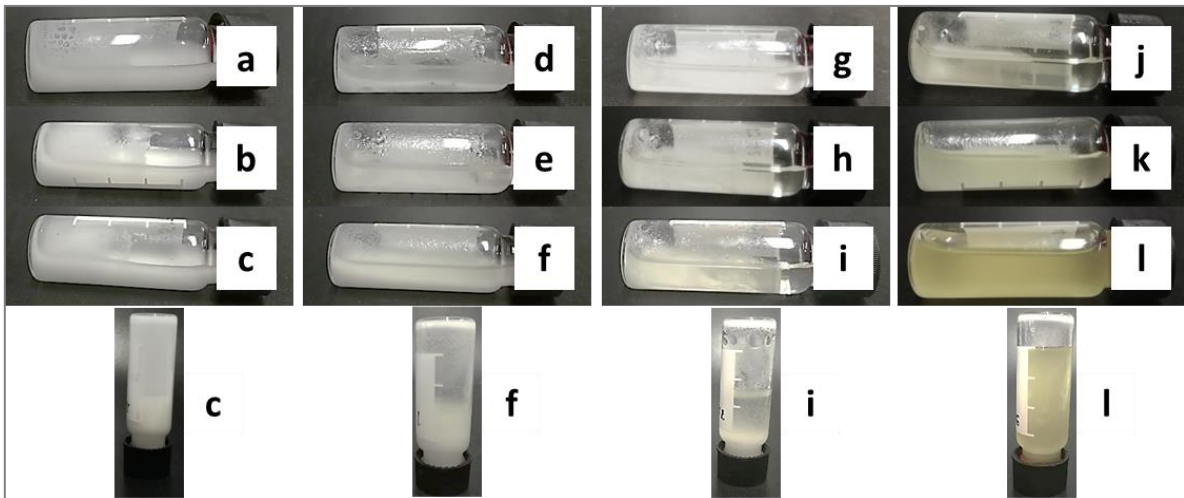


Abbildung 4-23: Verhalten des ternären Gemisches aus  $H_2O$  : Oleylammoniumoleat : Toluol unter Variation des Wassergehaltes. a) 74 : 1 : 25; b) 73 : 3 : 24; c) 70 : 6 : 23; d) 49 : 1 : 49; e) 49 : 3 : 49; f) 48 : 4 : 48; g) 25 : 1 : 74; h) 24 : 3 : 73; i) 24 : 5 : 71; j) 9 : 12 : 80; k) 8 : 20 : 72; l) 6 : 41 : 53.

Aus der Beurteilung zur Prozessierbarkeit des ternären Gemisches lässt sich ein Negativbereich im Mischungsdiagramm kennzeichnen. Ansätze deren Mischungsverhältnis innerhalb dieses Bereichs liegen, haben die Tendenz einen stabilen, festen Schaum auszubilden, der zu Verstopfungen führen kann. Wird dieser Bereich gemieden sind die angesetzten Mischungen nicht nur einfacher in einem kontinuierlichen System zu fördern, es nimmt auch die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Mizellen unterschiedlicher Struktur ab. Damit sollte es möglich sein Partikel mit einheitlicher Größe und Form zu erzeugen.

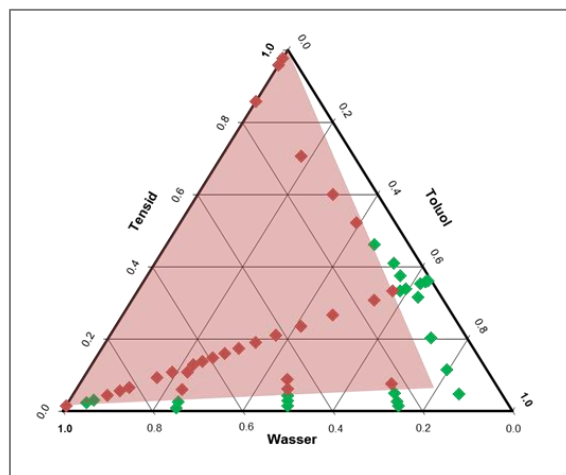


Abbildung 4-24: Mischungsdiagramm für das ternäre Gemisch  $H_2O$  : Tensid : Toluol. Der rot markierte Bereich stellt die Mischungen dar, in denen eine Neigung bestand ein zähflüssiges Gel zu bilden. Rote Versuche führten zur Bildung zähflüssiger Gele, grüne Versuche blieben fließfähig.

Es wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, um zu verifizieren, dass es vor Allem der Wassergehalt des Gemisches ist, der ausschlaggebend ist für die Größe und Form der hergestellten  $Cu^0$ -Nanopartikel. Dazu wurde in den nachfolgend aufgeführten Experimenten der Wassergehalt variiert. Gleichzeitig wurde die Konzentration an  $Cu^{2+}$  im Wasser variabel gehalten, damit das Verhältnis Tensid / Cu

unverändert blieb. Das Verhältnis Tensid/Toluol verändert sich nur geringfügig. Die fünf durchgeführten Versuche sind in Abbildung 4-25 vergleichend nebeneinander dargestellt.

Beim Ausgangsexperiment (a) waren die wässrige und die organische Phase ungefähr gleich groß, mit einem Tensidanteil von etwa 10%. Nach der Synthese konnte eine feste Schaumphase von etwa der Hälfte des Volumens ausgemacht werden.

Wurde der Wasseranteil gegenüber dem Ausgangsexperiment noch weiter erhöht (b), wurde der gesamte Ansatz sehr zähflüssig und es kam beim Zugeben des Reduktionsmittels zu starker Schaumbildung. Der Anteil der Schaumphase nach der Reaktion verändert sich nicht merklich, nur das Volumen der organischen Phase nimmt ab.

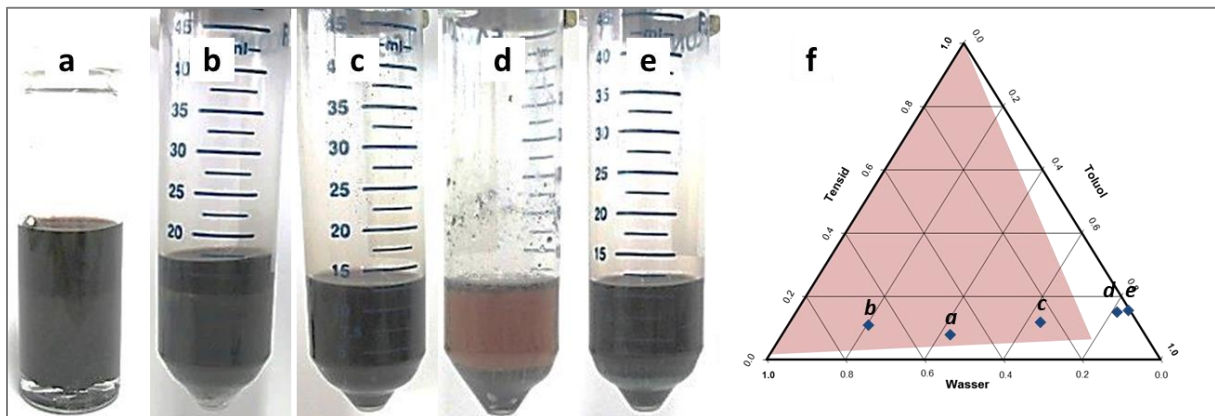


Abbildung 4-25: Reaktionsansätze zur Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in unterschiedlicher Zusammensetzung des Reaktionsgemisches H<sub>2</sub>O : Tensid : Toluol. a) 49 : 8 : 43; b) 68 : 11 : 21; c) 24 : 64 : 12; d) 4 : 15 : 81; e) 1 : 15 : 84 f) Lage der Versuche a – e im Mischungsdiagramm.

Wurde die Menge an Wasser auf ein Drittel reduziert (c), ließ sich der Ansatz sehr gut rühren und händeln. Nach dem zentrifugieren des Reaktionsgemisches war die Schaumphase gegenüber den vorigen Versuchen deutlich reduziert.

Bei einer weiteren Reduktion des Wassers auf nur mehr 3,5% (d) ließ sich der Ansatz sehr gut rühren. Nach dem Zentrifugieren stellte sich die organische Phase deutlich heller dar als zuvor. Es scheinen weniger Partikel in dieser Phase vorzuliegen. Daneben besteht eine schwarze Phase die ebenfalls Partikel zu enthalten scheint. Die Zugabe von Methanol zum Niederschlagen aller Partikel führt zu starker Gasentwicklung. Da sich NaBH<sub>4</sub> in kurzkettigen Alkoholen spontan zersetzt, lässt dies darauf schließen, dass das Reduktionsmittel zum Ende der Reaktionszeit von 15 min in größerer Menge noch nicht abreagiert war.

Um den Wassergehalt noch weiter reduzieren zu können und die aufgeführten Probleme unter Verwendung von NaBH<sub>4</sub> zu vermeiden, wurde dieses durch ein organisch-lösliches Reduktionsmittel substituiert. Die Wahl fiel dabei auf den t-Butylamin Boran Komplex (TBAB). Peng et. al. haben damit gute Ergebnisse bei der Herstellung kleiner Au-Nanopartikel in einer Synthese nach Brust erzielt. [56] Dadurch ist es möglich den Wassergehalt auf < 0,5% zu reduzieren (e). Die Syntheselösung stellt sich als sehr flüssig dar und es gibt keine Probleme mit Schlieren oder Anhaftungen. Nach dem Zentrifugieren des reagierten Ansatzes ist keinerlei Zwischenphase oder Schaum auszumachen. Jedoch war die Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber der Verwendung von NaBH<sub>4</sub> etwas verlangsamt, was sich dadurch äußerte, dass der Farbumschlag der Reaktionslösung erst nach zwei Minuten abgeschlossen war, statt wie bisher innerhalb der ersten dreißig Sekunden.

Die Betrachtung der TEM Aufnahmen der vier verwertbaren Proben zeigt ein Bild, das im Einklang mit der getroffenen Vermutung steht, dass der Wassergehalt einen entscheidenden Einfluss auf die Form der Partikel hat.

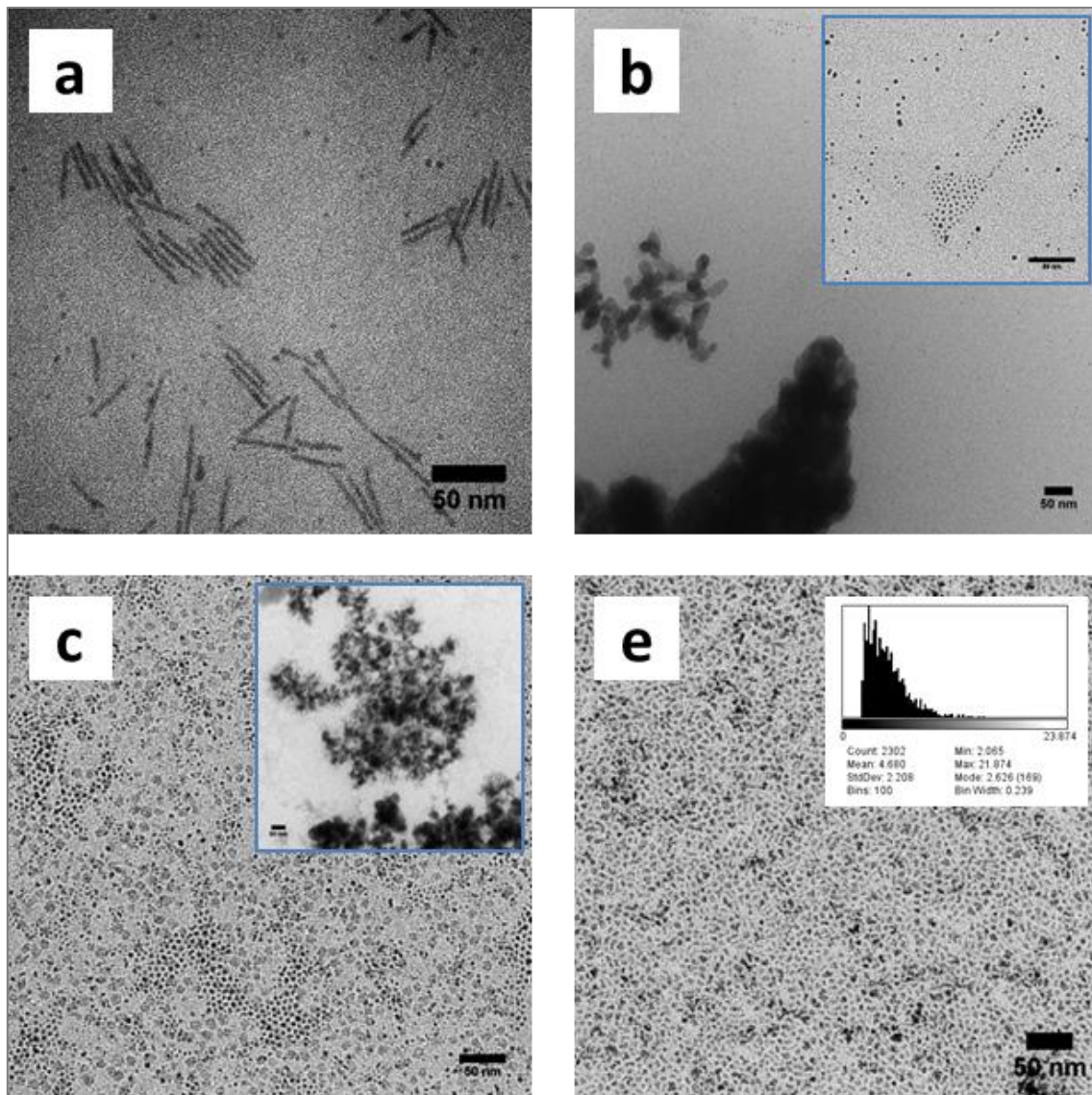


Abbildung 4-26: TEM-Aufnahmen der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel der Versuche a), b), c) und e) aus Abbildung 4-25.

Bei hohem Wassergehalt (b) werden zwar keine Stäbchen gefunden, jedoch liegen andere, große und sehr große Strukturen vor. Es werden überwiegend sphärische Partikel erzeugt, die zwar in der gewünschten Größenordnung liegen, jedoch keine einheitliche Größe aufweisen.

Die Reduktion des Wassergehaltes verändert das Bild der erzeugten Partikel (c). Es finden sich zwei Größen von sphärischen Partikeln, die gut voneinander getrennt werden können, statt eines stetigen Übergangs der Größe. Dies spricht für einen definiertes Ausbilden von Mizellen und einen besser kontrollierten Prozess. Dennoch lassen sich auch bei dieser Probe noch größere Kolonien ausmachen.

Der Wechsel des Reduktionsmittels und die Reduktion des Wassergehaltes unter 1% führen zu einem sehr einheitlichen Bild der erzeugten Partikel (e). Stäbchen, unterschiedliche Größen oder Aggregate können nicht ausfindig gemacht werden. Die auf den TEM-Aufnahmen ermittelte Partikelgröße liegt mit etwa 5 nm etwas über der Größe des Ausgangsexperiments (a) mit 3,5 nm. Die Form der Partikel ändert sich durch den geringen Wasseranteil merklich, sie sind nicht mehr klar als sphärisch zu

identifizieren. Trotz der Heterogenität der Gestalt der Partikel zeigt sich eine Homogenität der Größenverteilung.

Es kann zusammengefasst werden, dass es für die Synthese sphärische Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel zielführend ist den Wassergehalt so niedrig wie möglich zu halten. Kupfernitrat löst sich bei Raumtemperatur mit einer Konzentration von 7 mol l<sup>-1</sup>, bei dieser Konzentration ist der Wassergehalt somit minimal. Es hat sich gezeigt, dass die Erhöhung der Kupferkonzentration auf dieses Niveau keinen negativen Einfluss auf die Partikelgröße hatte. Der Wassermenge ist somit über die Masse an Kupfer festgelegt. Ebenfalls in festem Verhältnis zur Masse an Kupfer steht die Menge der Tenside. Als letzte Variable für die Zusammensetzung des ternären Gemisches besteht daher das Volumen des organischen Lösemittels. Damit ein fließfähiges Gemisch entsteht und sich keine gelartige Zwischenphase ausbildet muss der Volumenanteil dieser Phase mindestens 40% betragen. Dies ist nach Abbildung 4-24 jedoch abhängig vom Gehalt an Tensid. Bei einem niedrigeren Gehalt an Tensiden, muss der Volumenanteil des organischen Lösemittels zunehmen.

#### 4.4.4.2 Untersuchung des organischen Lösemittels

Wegen der ökologischen Bedenklichkeit von Toluol wurden zwei weitere Lösemittel für die Eignung in der Synthese getestet. Ethylacetat und i-Propanol werden beide als empfehlenswerte Lösemittel von mehreren Seiten für den industriellen Einsatz vorgeschlagen. Im Vergleich zu Toluol stellen sie sich beide als polarer dar. Für die Versuche wurde erneut TBAB als Reduktionsmittel gewählt und der Wassergehalt und das Verhältnis der Reaktanten beibehalten. Im Gegensatz zu Toluol sind die beiden Lösemittel jedoch zumindest teilweise mit Wasser mischbar. Sie dienen daher als Lösungsvermittler zwischen den langkettigen Tensiden und dem Wasser.

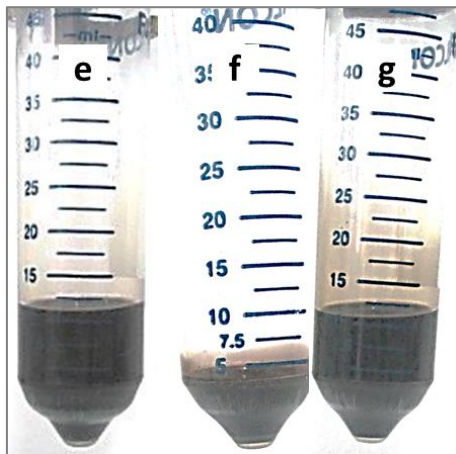


Abbildung 4-27: Reaktionsansätze zur L-L-Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln mit unterschiedlichen organischen Lösemitteln. e) Toluol; f) Ethylacetat; g) i-Propanol.

Beim Einsatz von Ethylacetat kommt es in dem durchgeführten Batchversuch durch den höheren Dampfdruck des Lösemittels zu einer merklichen Reduktion des Reaktionsvolumens. Dieser Umstand ließe sich durch die Überführung in ein kontinuierliches System vermeiden, jedoch wäre hierbei mit einem höheren Prozessdruck zu rechnen. Wie auch bei dem Versuch mit Toluol war auch bei Ethylacetat nach der Synthese keine Zwischenphase auszumachen.

Die Analyse der Partikel mittels TEM zeigt kleine Partikel, die dem Versuch in Toluol in Größe und Größenverteilung sehr ähnlich sind. Jedoch finden sich hierin wieder Stäbchen zu finden, deren Länge vom doppelten Partikeldurchmesser bis zu sehr langen Fäden reicht.

## Cu-Nanopartikel

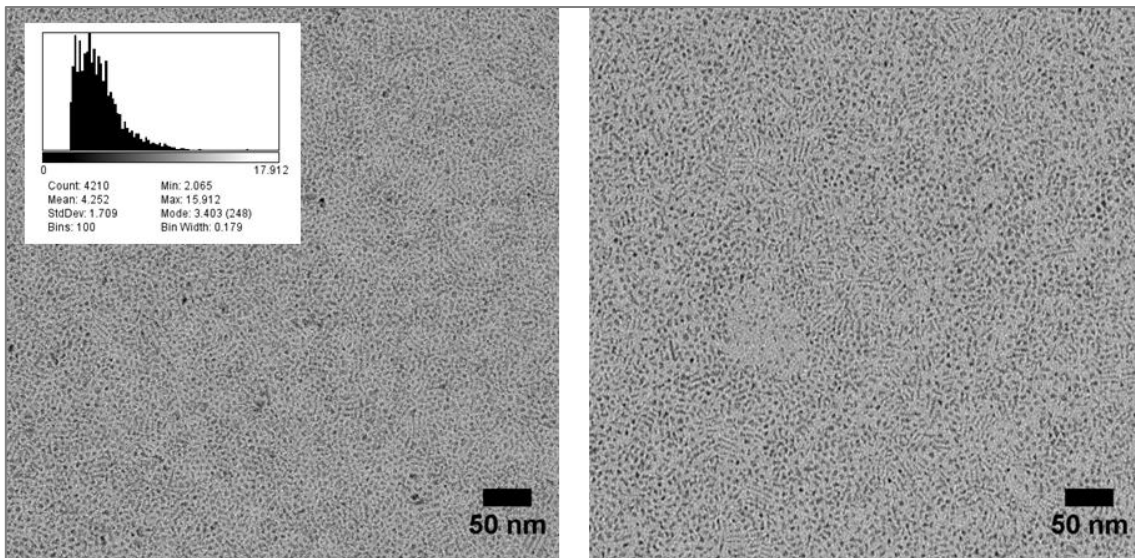


Abbildung 4-28: TEM-Aufnahme der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel des Versuchs f, für die Ethylacetat als organisches Lösemittel verwendet wurde.

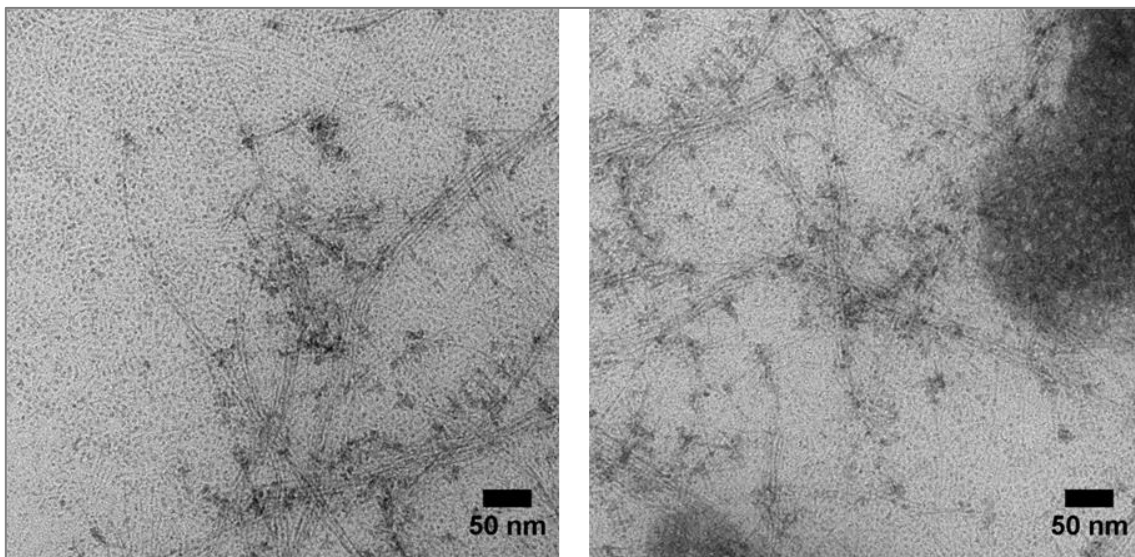


Abbildung 4-29: Stäbchen auf der TEM-Aufnahme der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel des Versuchs f, für die Ethylacetat als organisches Lösemittel verwendet wurde.

I-Propanol als Lösemittel verhält sich von den Fließeigenschaften ähnlich wie Toluol. Eine deutliche Volumenreduktion während der Reaktionszeit, wie bei Ethylacetat, wurde nicht beobachtet. Nach der Synthese zeigte sich ein homogenes Bild des Reaktionsansatzes, eine Zwischenphase bildet sich auch hier nicht aus. Auf den TEM-Aufnahmen der Partikel werden keine Stäbchen oder Aggregate gefunden. Die analysierten Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel sind geringfügig kleiner als die Partikel, die in Toluol synthetisiert wurden. Auch die Form der Partikel zeigt sich sphärischer als in Toluol.

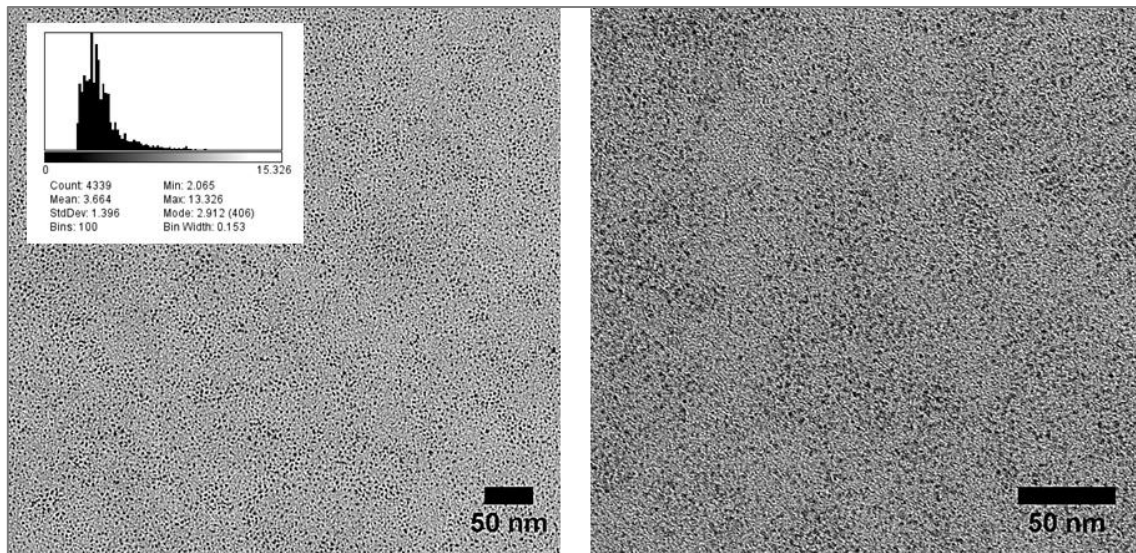


Abbildung 4-30: TEM-Aufnahme der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel des Versuches g, für die i-Propanol als organisches Lösemittel verwendet wurde.

Es kann aus den Versuchen mit Lösemittel unterschiedlicher Polarität gefolgert werden, dass die Partikelgröße nur geringfügig vom gewählten Lösemittel abhängig ist. Es lässt sich bei den drei gewählten Fluiden keine direkte Abhängigkeit der Größe von der Polarität ausmachen. Jedoch nimmt die Rundheit der sphärischen Partikel mit höherer Polarität zu. Abweichend davon zeigen sich Fäden und Stäbchen jedoch nur in Ethylacetat, welches eine mittlere Polarität aufweist. Es besteht die Möglichkeit, dass sich diese Stäbchen nur durch die Reduktion des Lösemittelvolumens während der Reaktion bilden konnten. Wegen des hohen Dampfdrucks und dem Auftreten von ungewünschten Partikelformen wird Ethylacetat in den weiteren Untersuchungen nicht als potenzielles Lösemittel in Betracht gezogen.

#### 4.4.5 Untersuchung der verwendeten Tenside

Neben den verwendeten Lösemitteln und deren Verhältnis sind auch die verwendeten Tenside von entscheidender Bedeutung für die Synthese. Im folgenden Abschnitt wird zunächst der Einfluss des Verhältnisses zwischen Tensiden und Kupfer untersucht. Anschließend folgt eine Variation der Kettenlänge der verwendeten Amine.

##### 4.4.5.1 Tensidverhältnis

Zunächst wird das Verhältnis von Ölsäure / Oleylamin von 1 / 1 beibehalten, jedoch das Verhältnis zu Tensid / Cu auf 10 / 1 halbiert. Der Versuch wird sowohl in i-Propanol als auch in Toluol durchgeführt. In beiden Fällen ist die Dauer bis zum Farbumschlag der Reaktionslösung verlangsamt. In i-Propanol kann während der Synthese Schlierenbildung beobachtet werden und nach dem Überführen bleibt im Reaktionsgefäß ein zähflüssiger Rückstand zurück. Dieser lässt sich in Toluol lösen. Wird der Versuch in Toluol durchgeführt, bilden sich diese Schlieren nicht.

Die Erniedrigung des Tensidgehalts führt dazu, dass die Partikel aus der i-Propanol Lösung ausfallen. Um die Synthese mit verringertem Gehalt am verwendeten Tensidgemisch durchführen zu können, bedarf es eines unpolaren Lösemittels wie Toluol.

## Cu-Nanopartikel

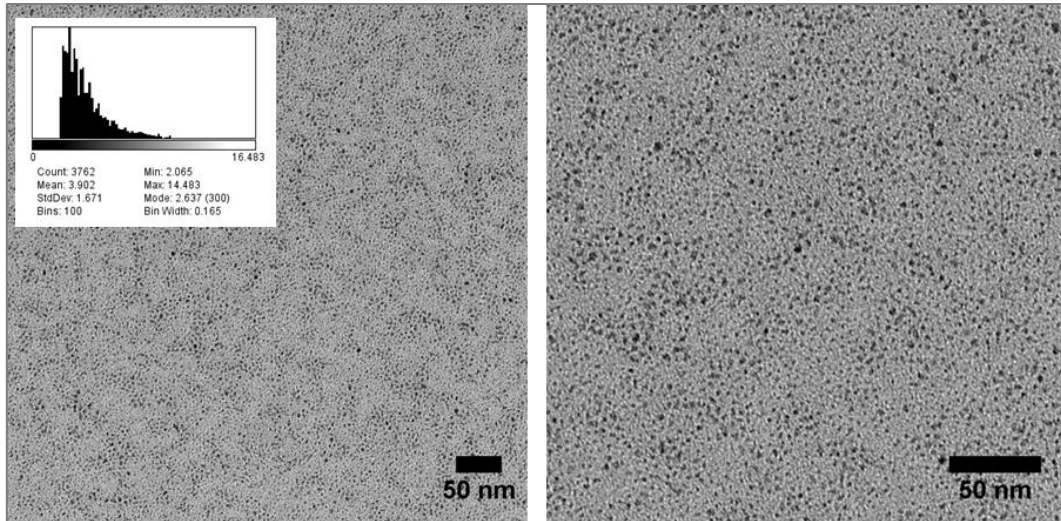


Abbildung 4-31: TEM-Aufnahme von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln hergestellt in *i*-Propanol, mit einem Tensid : Cu Verhältnis von 10 : 1.

Die TEM Analyse ergibt für die Synthese in beiden Lösemitteln Partikel mit einer Größe von rund 3 nm. Die Rundheit der Partikel in Toluol ist gegenüber dem vorigen Rezept mit mehr Tensid gesteigert. Aggregate oder Stäbchen lassen sich in beiden Ansätzen nicht finden.

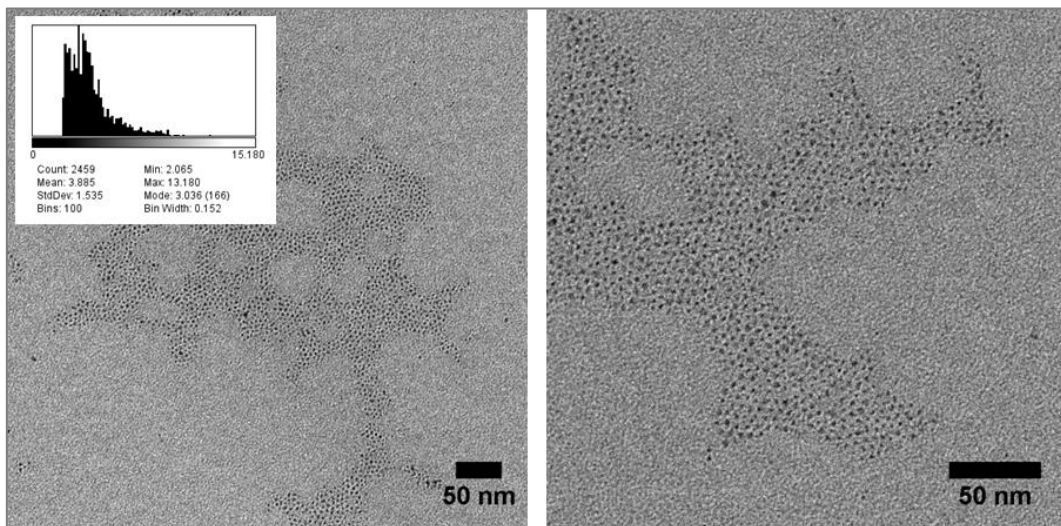


Abbildung 4-32: TEM-Aufnahme von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Tensid : Cu Verhältnis von 10 : 1.

In diesen Konzentrationen hat die Tensidmenge keinen Einfluss auf die Größe der Partikel. Die Stabilität der Kolloiddispersion in polaren Medien ist jedoch reduziert. Um den Tensidgehalt noch weiter reduzieren zu können, kann *i*-Propanol nicht als Lösemittel verwendet werden. Die nächsten Versuche wurden ausschließlich in Toluol durchgeführt.

Die weitere Reduktion der Tenside auf ein Verhältnis Tensid / Cu von 4 / 1, führte zu einer weiteren Verlangsamung der Reaktion. Der Farbumschlag konnte erst nach 5 min beobachtet werden. Auch die Farbe der zuvor erzeugten kupferhaltigen Emulsion ist deutlich heller als zuvor, was dafür spricht, dass weniger des Tetraaminkupfer-Komplexes gebildet wurde.

Die Analyse der mittels TEM zeigt deren Größe wieder etwa 3 nm beträgt. Was daneben jedoch auffällt, ist dass die Partikel nicht mehr eindeutig als sphärisch bezeichnet werden können. Vielmehr lassen sich kleine Prismen erkennen. Gegenüber den vorigen Versuchen ist die Partikelgrößenverteilung noch deutlich homogener.

## Cu-Nanopartikel

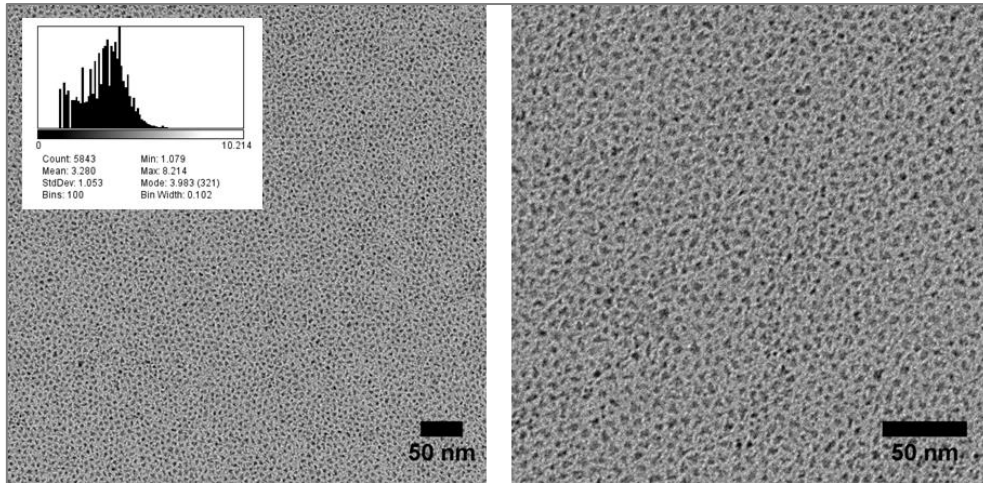


Abbildung 4-33: TEM-Aufnahme von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Tensid : Cu Verhältnis von 4 : 1.

Für die Bildung von Partikeln dieser Größe kann angenommen werden, dass es nicht entscheidend ist, dass das  $\text{Cu}^{2+}$  vor der Reduktion vollständig in die organische Phase transferiert wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit dagegen hängt stark von der Verdünnung der Tenside ab. Je niedriger der Überschuss an Tensid in den Versuchen war, desto länger dauerte es, bis sich die Reduktion des Kupfers durch einen Farbumschlag von blau nach rotbraun bemerkbar machte.

Der Einfluss der beiden verwendeten Tenside wurde getrennt überprüft, in dem je eine Synthese ohne Ölsäure bzw. ohne Oleylamin durchgeführt wurde. Das Verhältnis von Tensid /  $\text{Cu}^{2+}$  betrug in diesen beiden je Versuchen 2 / 1 und war somit gegenüber den vorigen Versuchen weiter erniedrigt.

Wurde auf die Zugabe von Oleylamin verzichtet, kam es nicht zur Entfärbung der wässrigen Phase. Gleichzeitig blieb auch die organische Phase farblos. Nach der Zugabe des Reduktionsmittels erfolgt ein Farbumschlag der wässrigen Phase innerhalb von 2 min. Die Reaktion fand in diesem Fall nur in der wässrigen Phase statt die sich als gefärbte Tropfen innerhalb der organischen Phase darstellte. Erst nach und nach wurden die Partikel innerhalb von 10 min in die organische Phase transferiert.

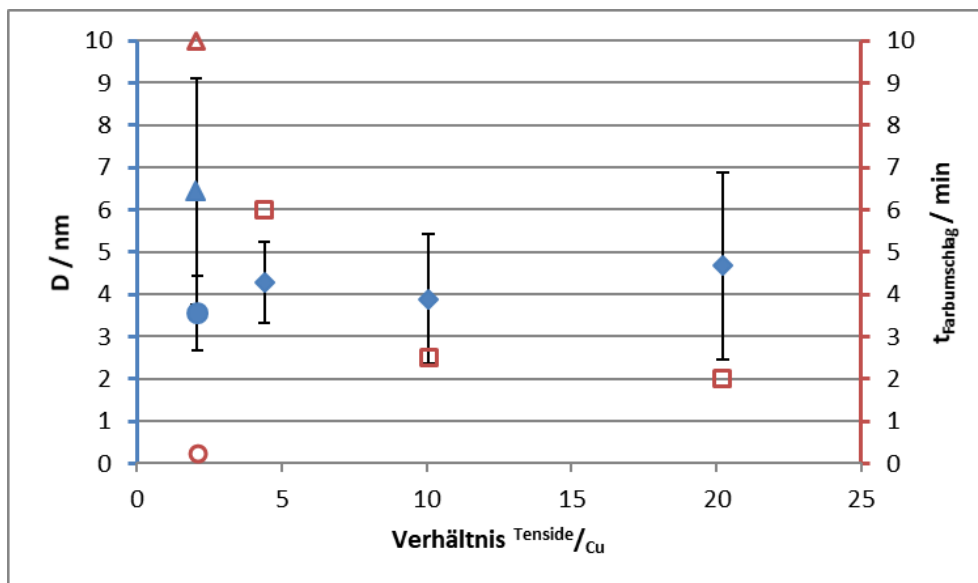


Abbildung 4-34: Einfluss des Verhältnisses Tensid : Cu während der L-L-Reduktion von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln auf die Partikelgröße und die Dauer bis zum Farbumschlag des Reaktionslösung. Blau) Partikelgröße, der Fehlerbalken stellt die Partikelgrößenverteilung dar; Rot) Dauer bis zum Farbumschlag nach der Injektion des Reduktionsmittels; ♦-Ölsäure : Oleylamin 1 : 1; Δ-nur Ölsäure; O-nur Oleylamin.

## Cu-Nanopartikel

Ohne Oleylamin sind auf der TEM-Aufnahme wieder Strukturen zu erkennen, die unförmig länglich sind. Alle weisen jedoch rundliche Außenkanten auf. Die analysierten sphärischen Partikel haben eine Größe von 6,5 nm. Insgesamt stellte sich der Ansatz als sehr inhomogen dar. Weder ließ sich eine einheitliche Form der analysierten Partikel in Abbildung 4-35 ausmachen, noch eine einheitliche Größe.

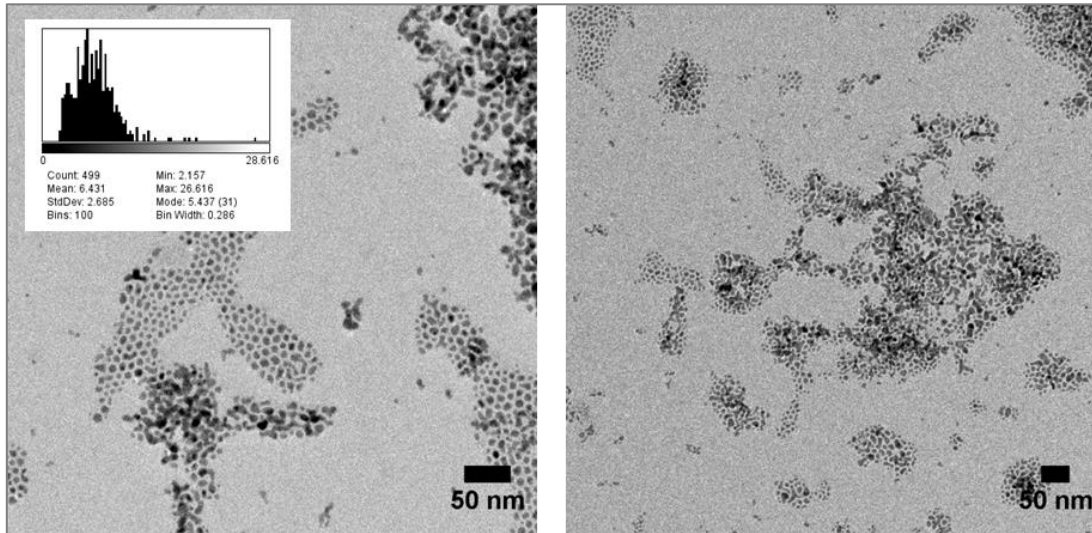


Abbildung 4-35: TEM-Aufnahme von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Ölsäure : Cu Verhältnis von 2 : 1, ohne die Verwendung von Oleylamin.

Der Verzicht auf Ölsäure führt dazu, dass die Emulsion nach dem  $\text{Cu}^{2+}$ -Transfer in die organische Phase deutlich dunkler gefärbt ist. Statt einer mittelblauen Farbe, stellt sich der Ansatz als tiefviolett dar. Nach Zugabe des Reduktionsmittels schlägt die Farbe innerhalb der ersten 15 s um, der Ansatz dunkelt jedoch über die nächsten Minuten noch nach.

Beim Verzicht auf Ölsäure werden keine länglichen Strukturen gefunden. Dafür treten größere Formen und Agglomerate auf. Auch in dieser Probe zeigen die Partikel eine durchschnittliche Größe von 3 bis 5 nm je nachdem, ob die Agglomerate in die Größenauswertung mit einbezogen werden. Insgesamt ergibt sich jedoch ein deutlich homogeneres Bild als mit Ölsäure als einzigem Tensid.

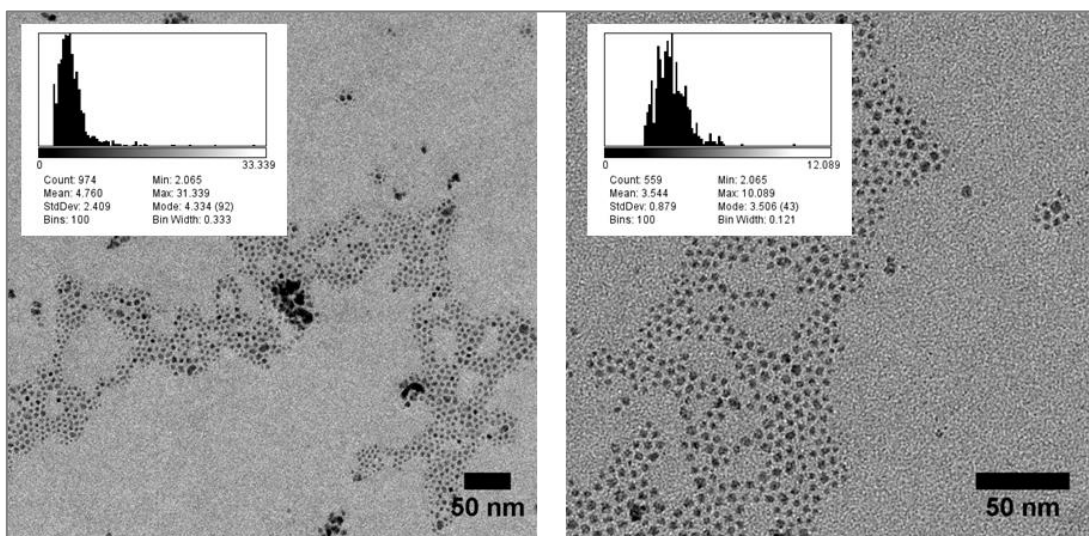


Abbildung 4-36: TEM-Aufnahme von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Oleylamin : Cu Verhältnis von 2 : 1, ohne die Verwendung von Ölsäure.

In Anwesenheit von Ölsäure geht die Reaktion deutlich langsamer vor sich, als ohne Ölsäure. Die Ölsäure allein dient nicht zum Phasentransfer des  $\text{Cu}^{2+}$  sondern lediglich dazu, die gebildeten Partikel in der organischen Phase zu stabilisieren. Es deutet sich ab, dass auf Ölsäure als zusätzliches Tensid verzichtet werden kann. Wobei anzumerken ist, dass die Partikel in Anwesenheit von Ölsäure ein rundere Form aufweisen, als ohne.

Anzumerken ist, dass sich sowohl mit reiner Ölsäure als auch mit reinem Amin als Tensid  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel erzeugen ließen. Dabei wiesen all diese Partikel in etwa die gleiche Größenordnung auf. Im Falle des Versuches mit reiner Ölsäure hat sich gezeigt, dass die Reduktionsreaktion in der wässrigen Phase ablief und erst die fertigen Partikel in die organische Phase übertragen wurden. Mit niedrigerem Überschuss an Tensiden wurden kleinere Partikel mit engerer Größenverteilung erzeugt.

#### 4.4.5.2 Verwendetes Amin

Neben der Mischung von Ölsäure und Amin wurde auch die Kettenlänge des verwendetenamins variiert. Neben Oleylamin als Tensid zum Phasentransfer des  $\text{Cu}^{2+}$  und als Stabilisator wurden zwei weitere Alkylamine untersucht. Dodecylamin und Octylamin sind beide kurzkettiger als Oleylamin und weisen keine Doppelbindungen auf. Der Vorteil dieser beiden Alternativen ist, dass sie etwas weniger giftig sind als Oleylamin. Auch weisen sie einen niedrigeren Siedepunkt auf, was nützlich ist beim Entfernen der Stabilisatoren, zum Beispiel beim Kalzinieren eines Katalysators oder beim Sintern von gedruckten Leiterbahnen. Auch sind beide Amine zu einem günstigeren Preis pro Mol zu beziehen.

Zu vermerken ist jedoch, dass Dodecylamin bei Raumtemperatur in fester Form vorliegt und erst bei  $27\text{ °C} - 29\text{ °C}$  schmilzt. Vor dem Lösen in Toluol muss es vollständig geschmolzen werden, da es sich sonst nicht klar lösen lässt. Als Feststoff eingewogen löst es sich nur trüb in Toluol.

Die beiden Amine werden ohne die Zugabe von Ölsäure eingesetzt. Das Verhältnis von Tensid zu Cu beträgt 2. Nach dem Phasentransfer ist die Farbe der organischen Phase abhängig von der Kettenlänge des Amins. Mit Oleylamin ergibt sich ein sehr dunkles Blau-Violett, Dodecylamin führt zu einem dunklen Nachtblau und Octylamin zu einem Ultramarin. Die Reaktion ist auch bei den kürzerkettigen Aminen innerhalb einiger Sekunden weit fortgeschritten, was am Farbumschlag zu einer bräunlichen Farbe erkennbar ist.

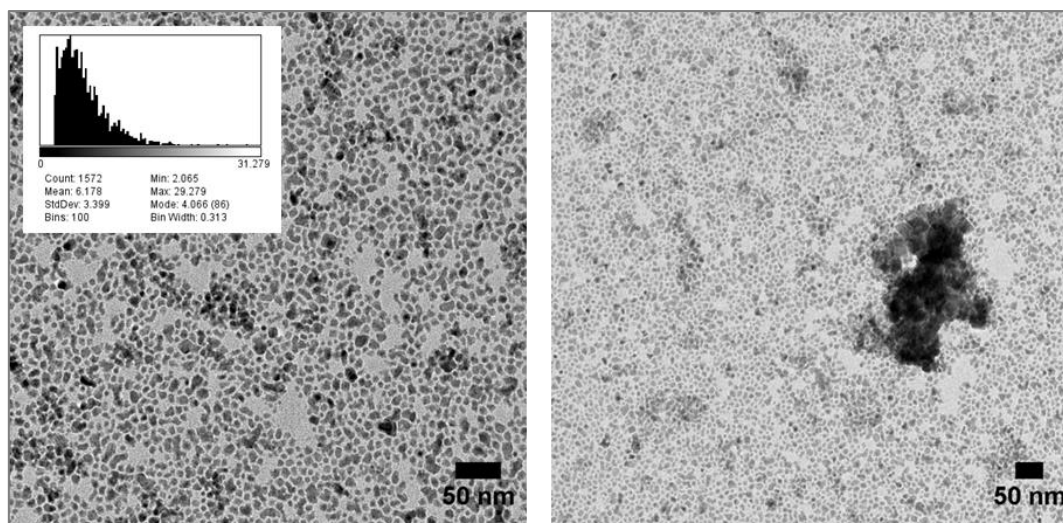


Abbildung 4-37: TEM-Aufnahme von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Dodecylamin : Cu Verhältnis von 2 : 1, ohne die Verwendung von Ölsäure.

## Cu-Nanopartikel

Die mit Dodecylamin erzeugten Partikel sind auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4-37 mit 6 nm erkennbar größer als die Partikel, die mit Oleylamin hergestellt wurden. Auch ihre Form ist deutlich unförmiger. Die Partikel lassen sich keiner speziellen Form zuteilen und auch das Seitenverhältnis der einzelnen Partikel variiert stark.

Octylamin hingegen führt zu einer Partikelgröße, die mit 4 nm der von Oleylamin sehr ähnelt. Wie in Oleylamin auch entstehen teilweise größere Partikel. Die erzeugten Partikel sind überwiegend rund.

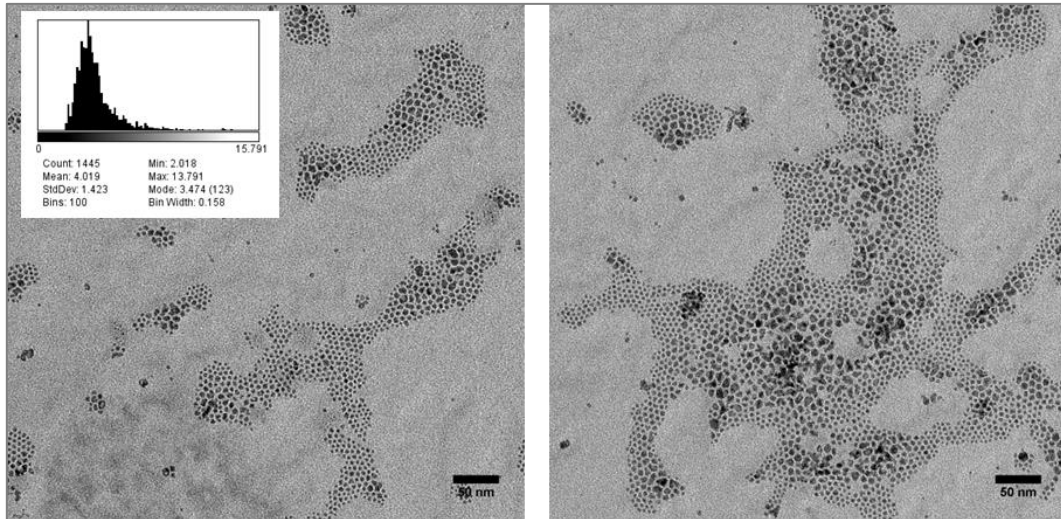


Abbildung 4-38: TEM-Aufnahme von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Octylamin : Cu Verhältnis von 2 : 1, ohne die Verwendung von Ölsäure.

Eine Synthese mit einer äquimolaren Mischung von Octylamin und Ölsäure führt zu einem sehr ähnlichen Ergebnis, wie zuvor mit Oleylamin. Die Reaktionsdauer bis zum Farbumschlag der Lösung ist wieder erhöht auf mehrere Minuten.

Die Partikel werden durch den Zusatz von Ölsäure nicht erkennbar runder, sondern eher unförmiger. Darüber hinaus werden die Partikel mehr als einen Nanometer größer und zeigen somit eine mittlere Größe von 5,5 nm.

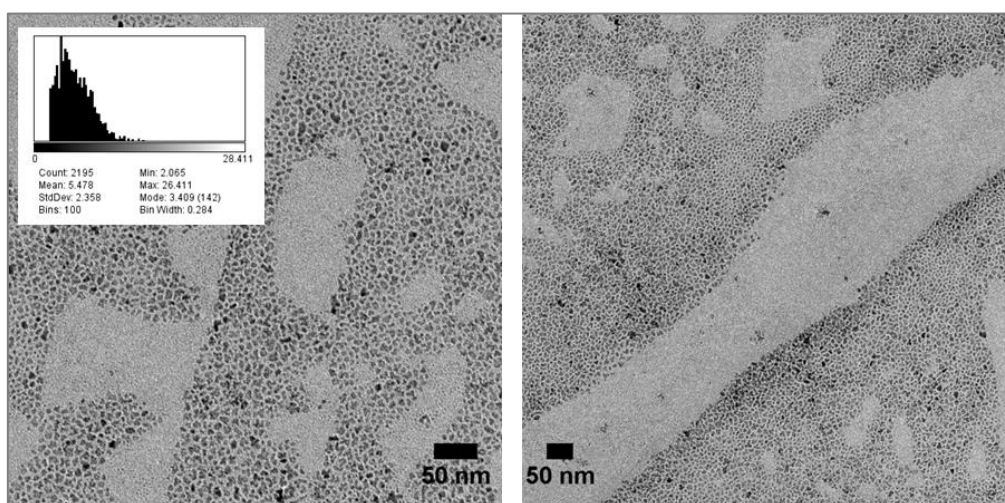


Abbildung 4-39: TEM-Aufnahme von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Octylamin : Cu Verhältnis von 2 : 1, unter Verwendung von Ölsäure als zusätzliches Tensid.

Dieses Experiment bestätigt, dass Ölsäure für die Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln kleiner Größenordnung kein notwendiger Bestandteil ist für den Phasentransfer, die Stabilisierung oder die Größenbeschränkung, sofern Amine vorhanden sind die diese Aufgaben erfüllen können. Ganz im

Gegenteil werden die erzeugten Partikel mit Ölsäure eher unförmiger, größer und die Reaktionsdauer wird hinaus gezögert.

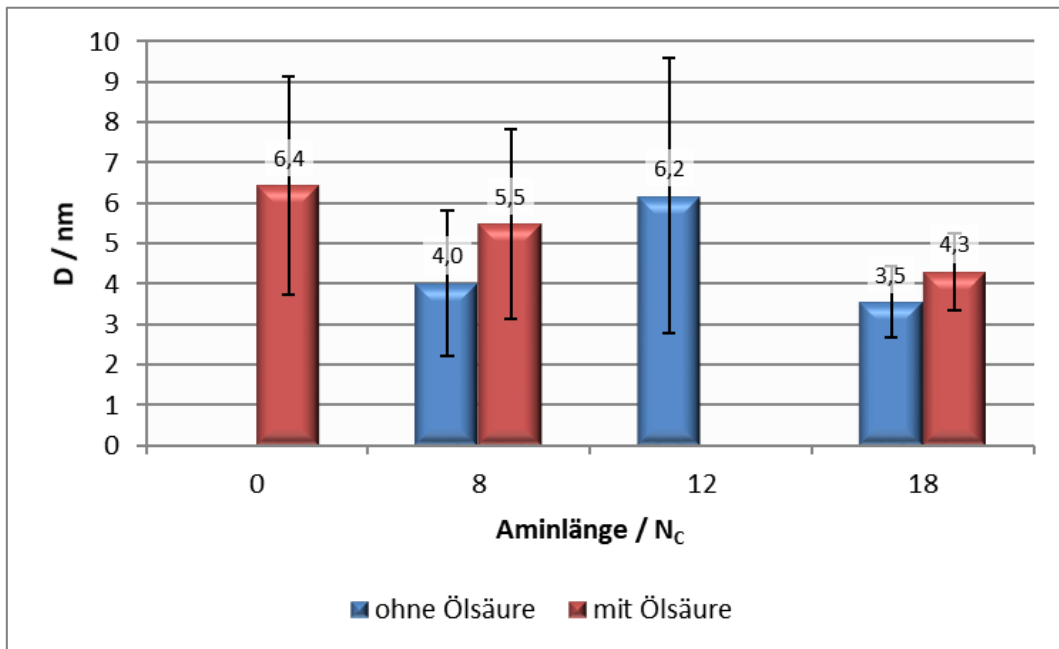


Abbildung 4-40: Partikelgröße von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in Abhängigkeit der Kettenlänge des verwendeten Amins und des Einsatzes von Ölsäure als zusätzlichem Tensid.

Abbildung 4-40 zeigt, dass Partikel mit Ölsäure um 0,5 bis 1 nm größer sind als solche die mit dem gleichen Amin ohne Ölsäure hergestellt wurden. Auch die Standardabweichung ist mit Ölsäure größer. Es gibt also keinen Vorteil dadurch, dass Ölsäure als zusätzliches Tensid eingesetzt wird. Für die weiteren Versuche wurde daher auf den Einsatz von Ölsäure während der Synthese verzichtet.

Der Verzicht auf Ölsäure führt dazu, dass die sich die Partikel besser in polaren Lösemitteln stabilisieren lassen. Die Zugabe von Methanol als Antisolvent bewirkt ein Niederschlagen der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel nur, wenn ein großer Überschuss zugegeben wird oder auch ein kleiner Teil Ölsäure zum Niederschlagen zugegeben wird. Dies ermöglicht es, die Reaktion auch bei niedriger Tensidkonzentration wieder in einem polaren Lösemittel wie i-Propanol durchzuführen. Die Synthese wurde mit Octylamin in i-Propanol durchgeführt. Es kam während der Synthese nicht zum Ausfallen von Partikeln. Der Verzicht auf Ölsäure macht es also möglich i-Propanol wieder als Lösemittel in Betracht zu ziehen. Die Partikel auf den TEM-Aufnahmen in Abbildung 4-41 sind jedoch mit 6 nm größer als die vergleichbaren Partikel in Toluol aus Abbildung 4-38. Dafür zeigen sie sich deutlich homogener.

Wird auf Ölsäure als Tensid verzichtet stellen sich sowohl Toluol als auch i-Propanol als valide Lösemittel für die L-L-Reduktion von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln dar. Mit den Aminen Octylamin und Oleylamin als Stabilisatoren ließen sich Nanopartikel vergleichbarer Größe erzeugen. Auf Grund der niedrigen Kosten und der geringeren Gefährdung wurde für die weiteren Versuche auf Octylamin zurückgegriffen. Es hat sich gezeigt, dass der Überschuss dieses Tensids deutlich geringer ausfallen muss, als zu Beginn der Experimente angesetzt. Bereits ein Verhältnis Amin : Cu von 2 : 1 führt zur Erzeugung von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in der gewünschten Größenordnung.

## Cu-Nanopartikel

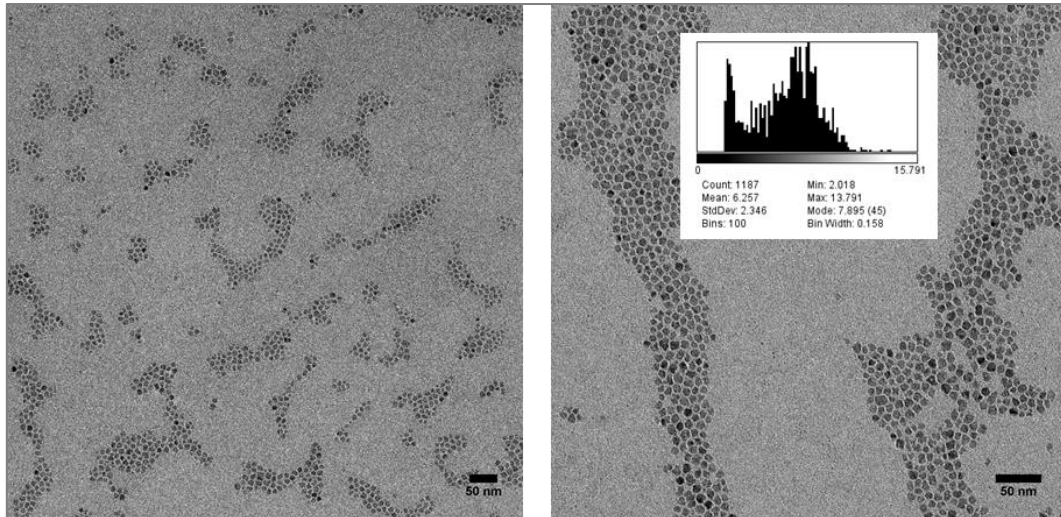


Abbildung 4-41: TEM-Aufnahme von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln hergestellt in i-Propanol, mit einem Octylamin : Cu Verhältnis von 2 : 1, ohne Verwendung von Ölsäure.

### 4.4.6 Untersuchung des verwendeten Reduktionsmittels

Der entscheidende Schritt bei der Synthese der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel ist die Reduktion des Cu<sup>2+</sup> Salzes zu elementarem Cu<sup>0</sup>. Um zu untersuchen wie entscheidend der Einfluss der Reduktionsmittelkonzentration auf die Größe und Form der entstehenden Partikel ist, wurde eine Reihe Synthesen mit unterschiedlichem Verhältnis an Reduktionsmittel / Cu durchgeführt.

Auf Grund der Ergebnisse des vorigen Kapitels findet nur Octylamin Anwendung als Tensid, auf Ölsäure wird verzichtet.

Untersucht werden zwei unterschiedliche Reduktionsmittel. NaBH<sub>4</sub> ist ein mittelstarkes Reduktionsmittel, das in Wasser löslich, in organischen Lösemitteln jedoch weitestgehend unlöslich ist. Das alternative Reduktionsmittel TBAB ist ein schwächeres Reduktionsmittel dafür jedoch in Wasser und noch besser in organischen Lösemitteln löslich. Beide Reduktionsmittel wurden bei Versuchen sowohl in Toluol als auch in i-Propanol eingesetzt.

#### 4.4.6.1 TBAB

Bei einem festen Amin : Cu Verhältnis von 2 : 1 wurde die Konzentration des Reduktionsmittels TBAB variiert. Als Lösemittel für diese Versuche diente Toluol. Die Ergebnisse der Partikelgrößenbestimmung zeigen eine Vergrößerung der mittleren Partikelgröße mit abnehmendem Gehalt an TBAB. In vergleichbarem Maß nimmt auch die Größenverteilung der Partikel zu.

Unabhängig von der Menge an Reduktionsmittel zeigen sich die Partikel gut isoliert. Die Form aller Partikel bleibt von der Reduktionsmittelmenge ebenfalls unbeeinflusst. Die Partikel zeigen keine Kugelform, sondern stellen sich deutlich eckiger dar.

## Cu-Nanopartikel

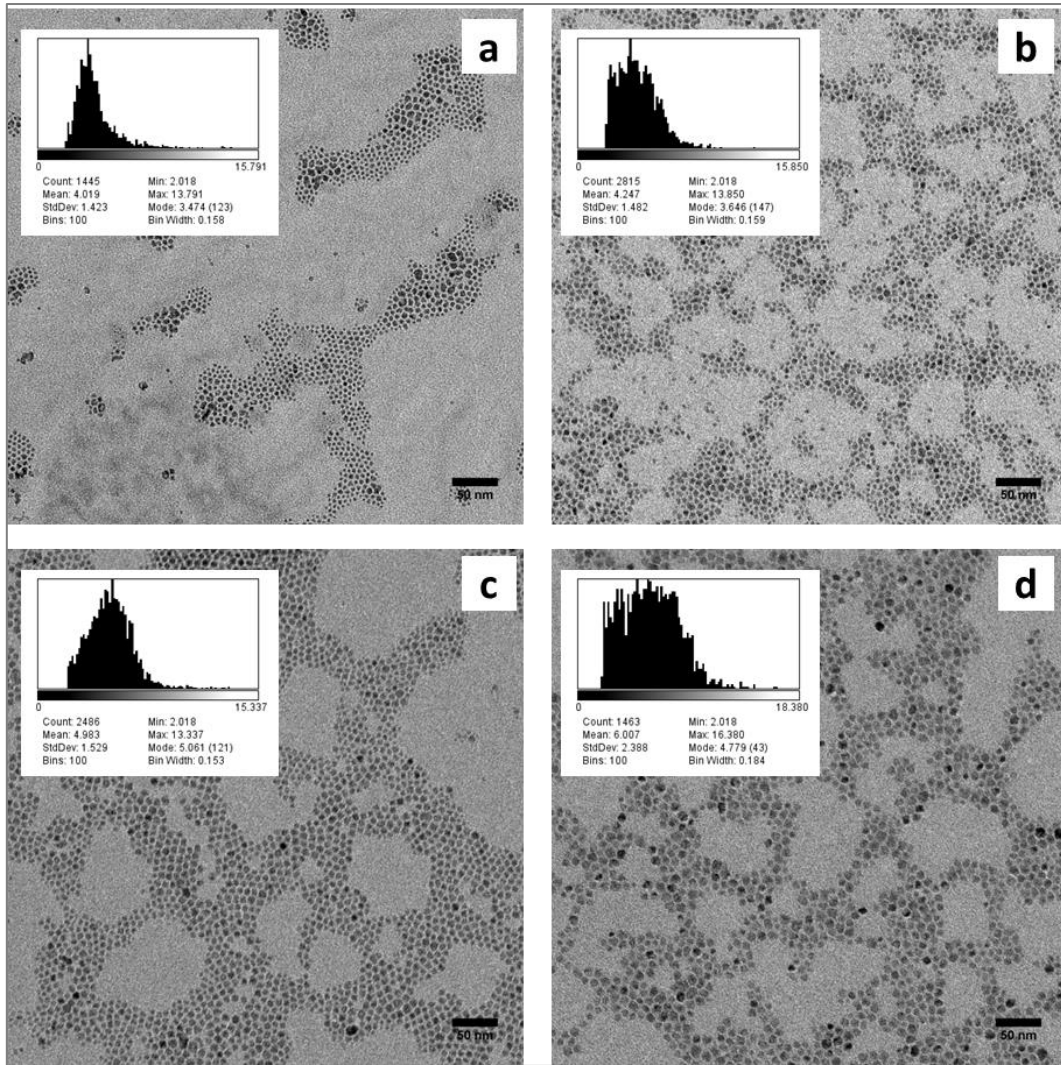


Abbildung 4-42: TEM-Aufnahmen von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln synthetisiert mit Octylamin in Toluol mit verschiedenen Mengen des Reduktionsmittels. Verhältnis TBAB : Cu = a) 2,7; b) 1,0; c) 0,5 und d) 0,3.

Auch in i-Propanol wurde die Menge des verwendeten Reduktionsmittels TBAB variiert. Wie schon in Toluol zeigte sich das Bild kleinerer Partikel bei höherem Anteil an Reduktionsmittel. Der Unterschied zeigt sich jedoch noch drastischer als bei den Versuchen in Toluol.

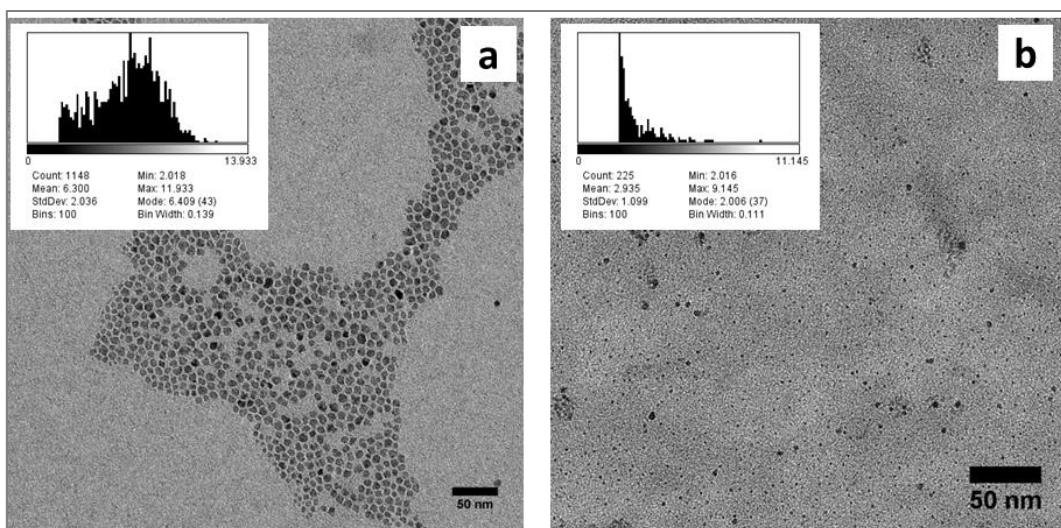


Abbildung 4-43: TEM-Aufnahmen von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln synthetisiert mit Octylamin in i-Propanol mit verschiedenen Mengen des Reduktionsmittels. Verhältnis TBAB : Cu = a) 0,5; b) 1,0.

Es ist anzumerken, dass bei den Versuchen in Toluol die Menge an dosierter Reduktionsmittellösung variiert wurde. Dadurch verändert sich nicht nur das Verhältnis von TBAB : Cu, sondern auch die Konzentrationen der Reaktanten in der finalen Reaktionslösung. Neben der Konzentration wurde in i-Propanol auch das Gehalt an Amin verändert auch dies hat einen Einfluss auf die Partikelgröße. Um einen besseren Überblick über die Variation des TBAB-Gehaltes zu gewinnen sind in Abbildung 4-44 die erzeugten Partikelgrößen mit den Konzentrationen der Reaktanden zusammengeführt.

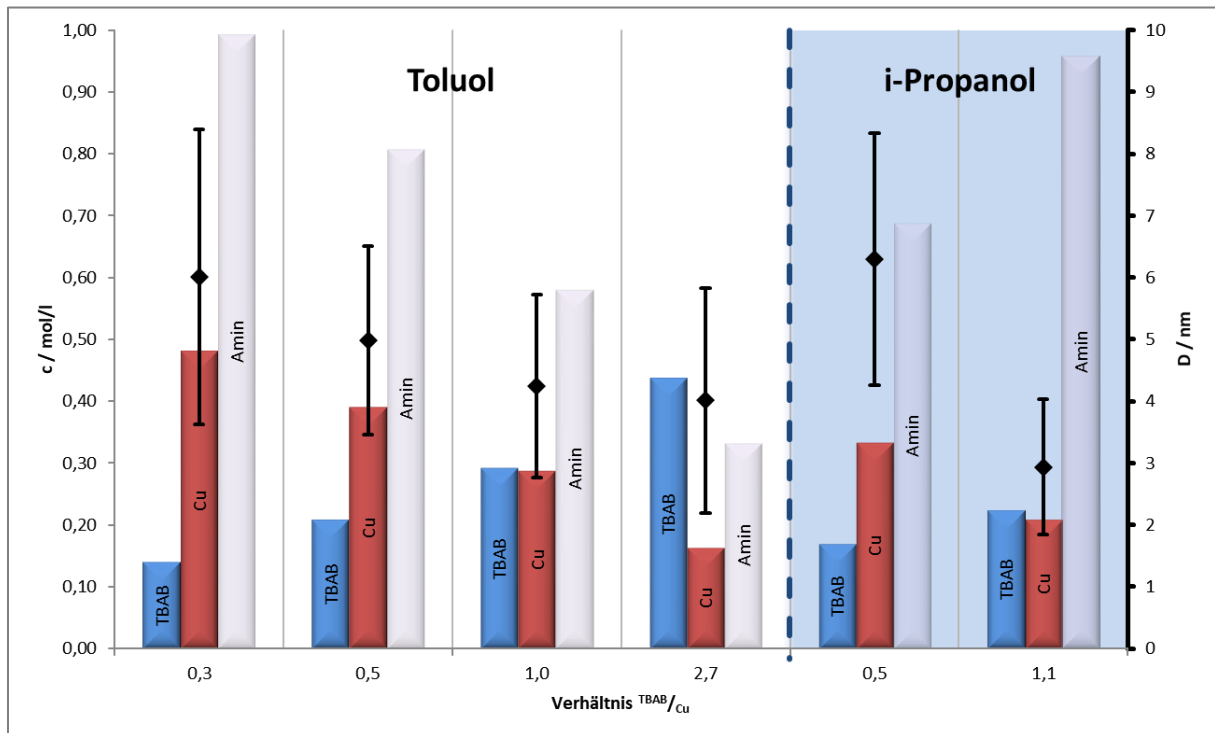


Abbildung 4-44: Einfluss der Zusammensetzung der Reaktionslösung auf die Größe von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln unter Verwendung von TBAB. Balkendiagramm → Konzentrationen der Reaktanden; ◆ → Partikeldurchmesser

Die Experimente zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis TBAB : Cu und der Größe der erzeugten Partikel. Dies ist in beiden Lösemitteln gegeben. Je höher die Menge des eingesetzten Reduktionsmittels, desto kleiner werden die Partikel.

Der Vergleich der beiden Lösemittel ist schwer. Waren sowohl das Verhältnis des Reduktionsmittels als die Menge des Amins gleich, wurden die Partikel in Toluol kleiner als in i-Propanol. Bei einem höheren Gehalt an Amin, werden jedoch die Partikel in i-Propanol kleiner. Dies lässt vermuten, dass entgegen den Beobachtungen des vorigen Kapitels ein höherer Gehalt an Amin doch förderlich ist für die Erzeugung kleiner Partikelgrößen.

Neben dem Effekt der Reduktionsmittelmenge lässt sich in Abbildung 4-44 auch eine Korrelation der Cu-Konzentration mit der erzeugten Partikelgröße beobachten. Je geringer die Konzentration an Kupfer, desto kleiner die Partikel. Dies konnte jedoch in den Proben mit gleichbleibender Reduktionsmittelmenge in Kapitel 4.4.5 nicht beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Verringerung der Partikelgröße nur auf das höhere TBAB : Cu Verhältnis zurückzuführen ist und die Cu-Konzentration keinen direkten Einfluss hat. Dafür spricht Abbildung 4-45 in welcher die Partikelgrößen der Experimente aus Kapitel 4.4.5 gegen die Cu-Konzentration aufgetragen sind.

## Cu-Nanopartikel

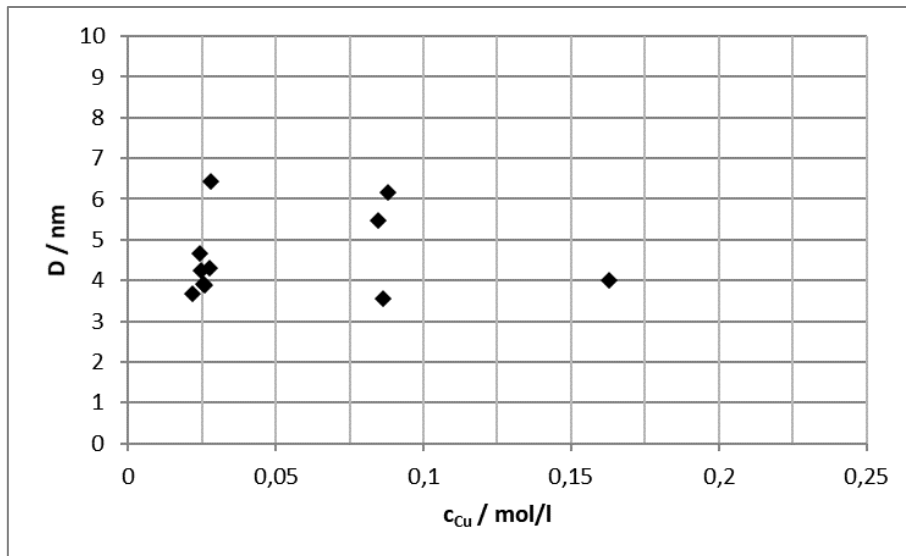


Abbildung 4-45: Partikelgröße von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln in Abhängigkeit der Cu-Konzentration während der Reduktion.

TBAB löst sich in Toluol bei Raumtemperatur maximal mit einer Konzentration von etwa  $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ . Bedingt dadurch ist das Volumen an dosierter Reduktionsmittellösung in etwa so groß wie das Volumen der  $\text{Cu}^{2+}$ -Emulsion. Deshalb kommt es bei der Zudosierung des Reduktanten zu einem Abfall der Temperatur. TBAB ist nur bei erhöhter Temperatur in der Lage  $\text{Cu}^{2+}$  zu reduzieren. Nach der Zugabe hat daher die Mischung ausreichend Zeit sich zu homogenisieren, bevor es zu Reduktion kommt. Die Unterschiede in der Größe der Partikel sind also nur auf die Reduktionspotential zurück zu führen und nicht auf Diffusionseffekte.

Die geringere Partikelgröße bei höherem Gehalt an Reduktionsmittel lässt sich damit erklären, dass es zur Bildung von mehr Nukliden kommt. Deren Wachstum ist im nachfolgenden durch die verfügbaren restlichen  $\text{Cu}^{2+}$  Ionen begrenzt wird.

Entgegen dem allgemeinen Trend zu kleineren Partikeln bei höherem TBAB Gehalt, ließen sich in beiden Lösemittel einzelne große Partikel und Aggregate eher bei höherer Konzentration beobachten.

### 4.4.6.2 $\text{NaBH}_4$

Da  $\text{NaBH}_4$  ein noch deutlich höheres Reduktionspotential hat als TBAB, sollten sich damit noch kleinere Partikel erzeugen lassen. Daher wurden ebenfalls Versuche mit  $\text{NaBH}_4$  in Toluol und in i-Propanol durchgeführt.

Bei gleichem Verhältnis von Reduktionsmittel zu Kupfer sind die erzeugten Partikel mit  $\text{NaBH}_4$  wie erwartet deutlich kleiner. Der Durchmesser ist wurde mit etwa 3 nm etwa halb so groß bestimmt wie mit TBAB. Wie auch bei TBAB lässt sich beobachten, dass die Bildung von einzelnen Größeren Partikeln vermehrt bei höherer Konzentration auftritt. Jedoch tritt dies bei  $\text{NaBH}_4$  schon bei geringerer Konzentration auf, als bei TBAB. Für beide Reduktionsmittel kann also gesagt werden, dass die Monodispersität der Partikel abnimmt, wenn das Reduktionspotential zu groß wird.

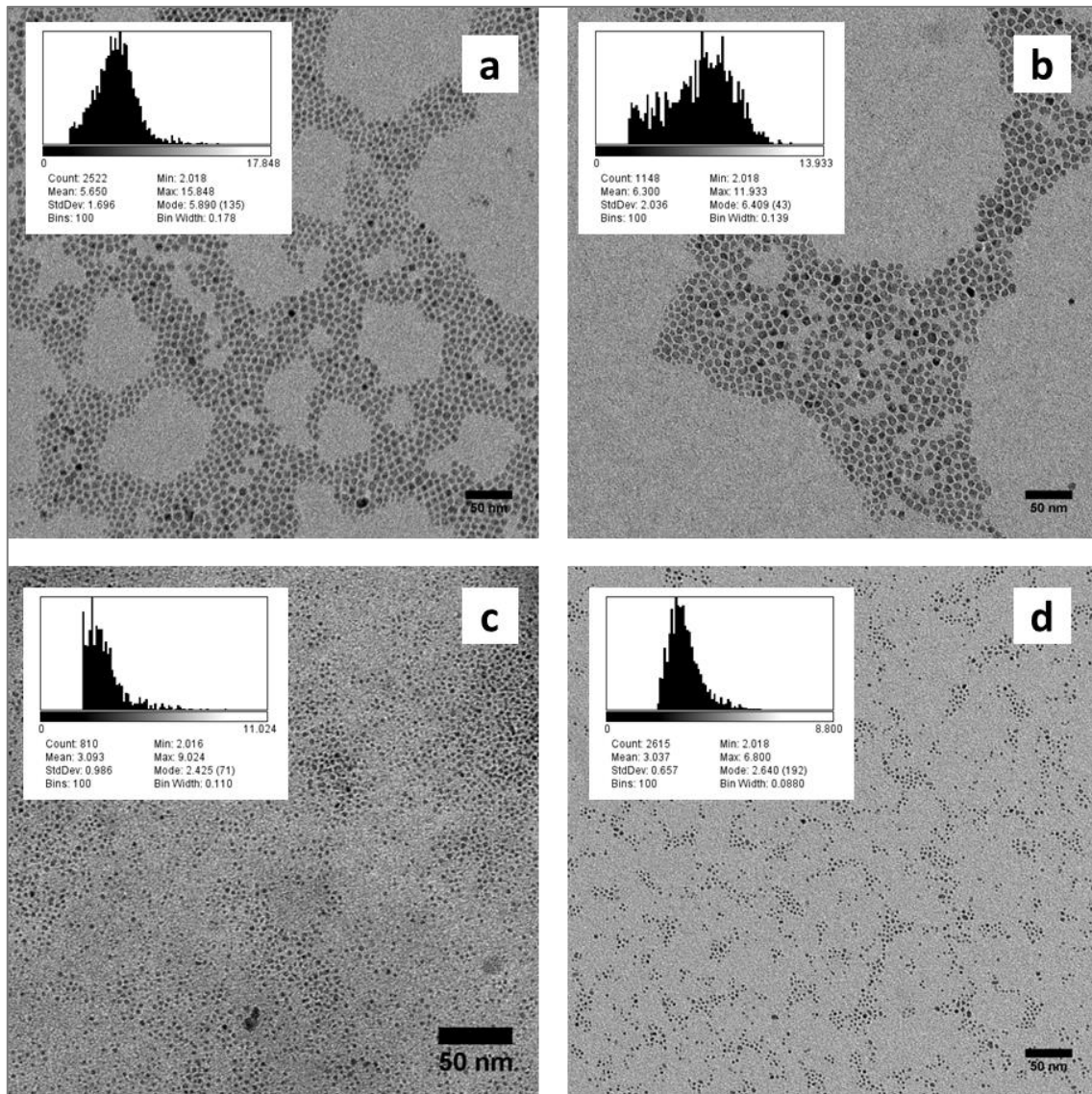


Abbildung 4-46: TEM-Aufnahmen von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln zum Vergleich der Reduktions- und Lösemittel. Amin.  $\text{Cu} = 2 : 1$ ; Reduktionsmittel :  $\text{Cu} = 0,5 : 1$ . a) TBAB in Toluol; b) TBAB in *i*-Propanol; c)  $\text{NaBH}_4$  in Toluol; d)  $\text{NaBH}_4$  in *i*-Propanol.

Während bei TBAB noch ein Größenunterschied zwischen den beiden Lösemitteln festgestellt werden konnte, ist dies bei  $\text{NaBH}_4$  nicht der Fall. In beiden Lösemitteln wurde eine Partikelgröße von 3 nm erreicht. Auch die Standardabweichung ist sich dabei ähnlich. Dies ist besonders erwähnenswert, da sich TBAB eigentlich in den beiden Lösemitteln ähnlich gut löst, während sich  $\text{NaBH}_4$  nicht in Toluol löst. Es wäre also zu erwarten gewesen, dass gerade hierbei ein Unterschied zwischen den beiden Lösemitteln deutlich wird.

Auch für  $\text{NaBH}_4$  wurde das Verhältnis zu Kupfer in beiden Lösemitteln variiert. Die deutliche Abhängigkeit der Partikelgröße vom Verhältnis Reduktionsmittel : Cu lässt sich bei  $\text{NaBH}_4$  im untersuchten Konzentrationspektrum nicht ausmachen. Es ist eher der gegenläufige Trend zu beobachten, dass bei niedrigerem Überschuss an  $\text{NaBH}_4$  kleinere Partikel erzeugt werden. In Toluol ist dieser Unterschied nicht signifikant, in *i*-Propanol jedoch messbar vorhanden.

## Cu-Nanopartikel

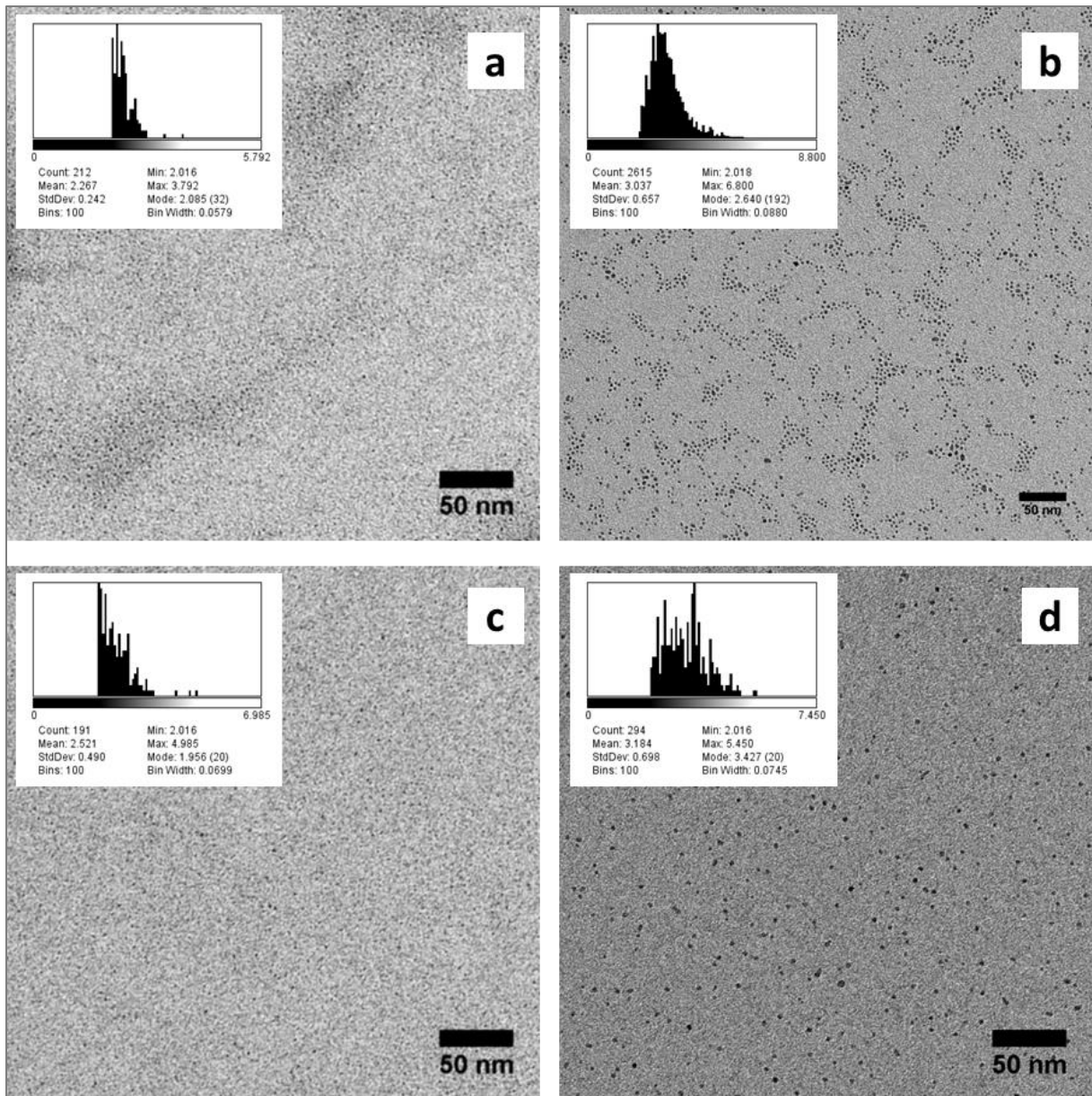


Abbildung 4-47: TEM-Aufnahmen von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln synthetisiert mit Octylamin in *i*-Propanol mit verschiedenen Mengen des Reduktionsmittels. Verhältnis NaBH<sub>4</sub> : Cu = a) 0,3; b) 0,5; c) 0,6 und d) 1,0.

In Abbildung 4-48 lässt sich erkennen, dass die Partikelgrößen, die mit NaBH<sub>4</sub> erzeugt wurden, in einem viel geringeren Maße variieren als dies bei TBAB der Fall ist. In Toluol zeigt sich weder eine Auswirkung der Konzentration an NaBH<sub>4</sub> noch ein Einfluss der Aminkonzentration. In *i*-Propanol lässt sich eine Abhängigkeit von der Aminkonzentration erahnen. Bei ähnlicher Konzentration an NaBH<sub>4</sub> wurde mit mehr Amin eine kleinere Partikelgröße erreicht. Ein Aminverhältnis von 4 erzielt mit NaBH<sub>4</sub> als Reduktionsmittel kleinere Partikel als ein Verhältnis von 2. Obwohl in vorigen Kapiteln keine generelle Verkleinerung der Partikelgröße mit steigendem Tensidüberschuss beobachtet wurde. Dies spricht dafür, dass das von Sun ermittelte optimale Tensid / Cu Verhältnis von 4 nicht nur für die Verwendung von Ölsäure gilt. [25] Auch für Alkylamine zeigt sich dieses Verhältnis also am geeignetsten zur Erzeugung kleiner Partikel kleiner Partikel. Der Grund für dieses Optimum kann damit zusammenhängen, dass Kupfer Tetraammin-Komplexe ausbildet. Findet die Reduktion innerhalb dieser Komplexe statt, können entstehende Partikel umgehend ausreichend stabilisiert werden.

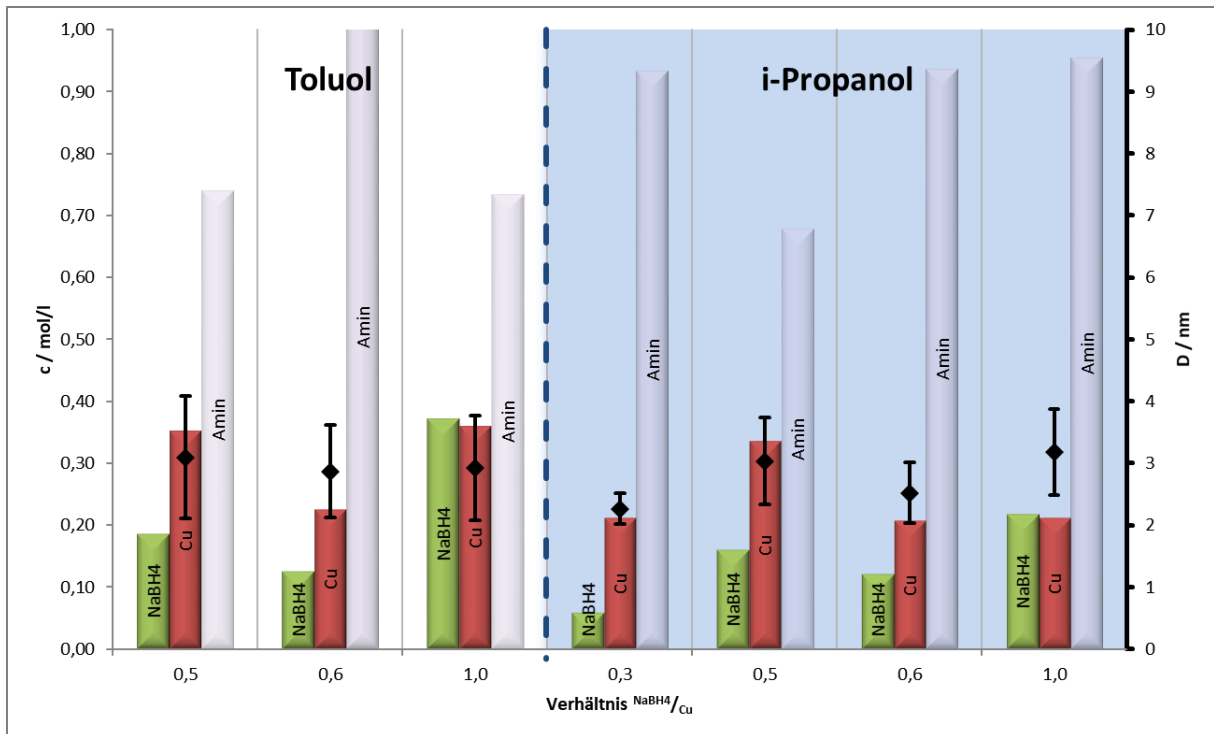


Abbildung 4-48: Einfluss der Zusammensetzung der Reaktionslösung auf die Größe von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln unter Verwendung von NaBH<sub>4</sub>. Balkendiagramm → Konzentrationen der Reaktanden; ◆ → Partikeldurchmesser

NaBH<sub>4</sub> ist auch dann noch in der Lage Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel geringer Größe zu erzeugen, wenn es in deutlich geringerer Konzentration eingesetzt wird als Cu<sup>2+</sup>. Bei einem molaren Verhältnis NaBH<sub>4</sub> zu Kupfer von 0,28 werden noch sehr kleine, sehr runde Partikel gewonnen. Dies deckt sich mit den Ausführungen von Cook, dass sich mit einem kg NaBH<sub>4</sub> bis zu 7 kg Cu<sup>2+</sup> zum Metall reduzieren lassen. [57] Dies entspricht einem molaren Verhältnis von 1 / 4 bzw. 0,25. Interessanterweise werden bei diesem Verhältnis auch die kleinsten Partikel erzeugt. Sonst zeigt sich kaum eine Abhängigkeit der Größe der Partikel von einem anderen Faktor.

Daneben ist auch zu bemerken, dass ein hoher Überschuss an NaBH<sub>4</sub> zu einem starken Aufschäumen der Reaktionslösung führte, da in kurzer Zeit viel Gas entsteht. Dies kann im Batch zum Übersäumen führen, in einem kontinuierlichen Verfahren kann die Gasbildung zu Druckaufbau und zur Veränderung der Fließgeschwindigkeit und damit der Reaktionszeit führen. Niedrigere Überschüsse an NaBH<sub>4</sub> sind daher vorzuziehen. Bei einem NaBH<sub>4</sub> / Cu Verhältnis von 1 wurde in Toluol kein starkes Schäumen beobachtet, in I-Propanol jedoch stark.

Damit sich NaBH<sub>4</sub> als Lösung ansetzen und stabil dauerhaft lagern lässt, ist das Einstellen des pH-Wertes nötig. Damit sich eine angemessene Zeit mit einer angesetzten Lösung arbeiten lässt, sollte der Konzentrationsverlust innerhalb von 24 h nur etwa 10% betragen. Dazu muss der pH-Wert auf mindestens 12,3 eingestellt werden. [58]

## Cu-Nanopartikel

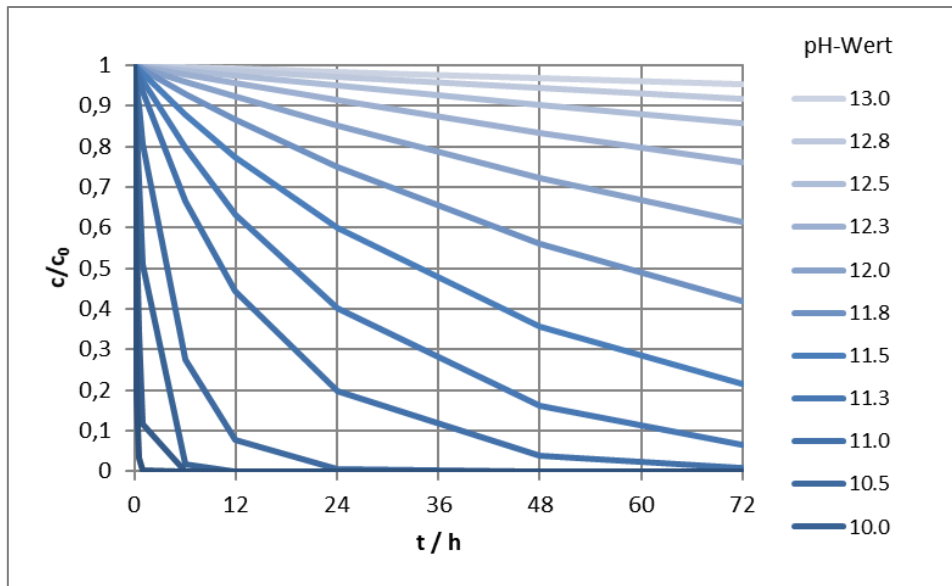


Abbildung 4-49: Zersetzungsgeschwindigkeit von  $\text{NaBH}_4$  in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit des pH-Wertes nach Wang et. al. [58]

Wird der pH-Wert mit NaOH oder KOH eingestellt kommt es, trotz des geringen Volumens das zudosiert werden muss, zur Bildung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  welches als hellblauer Niederschlag sichtbar ist. Dieser Niederschlag kann vermieden werden, indem statt NaOH oder KOH Ammoniumhydroxid zum Einstellen des pH-Wertes verwendet wird. Schon Wu et. al. erwähnen, dass  $\text{NH}_4^+$  besser geeignet ist den pH-Wert in einer Nanokupfersynthese einzustellen. [23] Die Verwendung dieser Base ist jedoch nicht ausreichend um die Bildung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  vollständig zu unterbinden wie in Abbildung 4-50 zu sehen. Das Verhältnis von  $\text{NH}_3$  : Cu muss auch hoch genug sein.

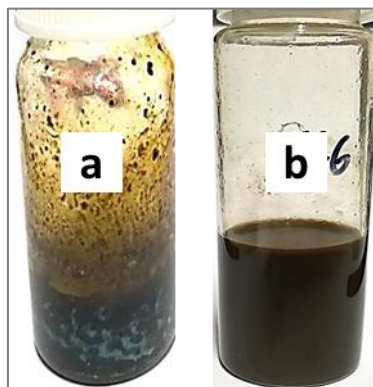


Abbildung 4-50: Vergleich zwei Experimente zur Herstellung von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln. a) pH-Wert Einstellung mittels  $\text{NH}_4^+$ , Octylamin : Cu = 2 : 1; b) pH-Wert Einstellung mittels  $\text{NH}_4^+$ , Octylamin : Cu = 4 : 1.

Der Grund hierfür liegt darin, dass sich in Anwesenheit von  $\text{NH}_3$  der lösliche Tetraammin-Kupfer-Komplex bildet. Allerdings muss hierfür die Konzentration an  $\text{NH}_3$  hoch genug sein. Die maximale Konzentration von Ammoniakwasser beträgt  $15 \text{ mol l}^{-1}$ . Soll das Kupfer hierin als Tetraammin-Komplex gelöst werden, erreicht es maximal eine Konzentration von  $3,75 \text{ mol l}^{-1}$ . Das ist nur halb so konzentriert wie es in mit Kupferniträt in Wasser möglich wäre. Da sich in Kapitel 4.4.4.1 jedoch gezeigt hat, dass sich ein größerer Wassergehalt negativ auf das Fließverhalten des Gemisches auswirkt, wird weiterhin versucht die Kupferlösung so konzentriert wie möglich anzusetzen. Daher wird davon abgesehen, das Kupfersalz in Ammoniaklösung zu lösen. Vielmehr wird sich zu Nutze gemacht, dass sich auch mit dem Tensid Octylamin ein solcher Tetraammin-Komplex bildet. Dies ist noch ein Argument, welches dafür spricht, das verwendete Amin in einem Verhältnis Amin : Cu von

4 : 1 einzusetzen. So werden kleinere Partikelgrößen begünstigt und die Bildung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  als Nebenprodukt wird unterbunden.

Nach der Untersuchung des Reduktionsmittels kann zusammengefasst werden, dass sich mit  $\text{NaBH}_4$  kleinere  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel erzeugen lassen als mit TBAB. Während bei TBAB ein größerer Überschuss des Reduktionsmittels zu kleineren Partikeln führt, ist dies bei  $\text{NaBH}_4$  umgekehrt. Die kleinsten Partikel wurden mit einem Verhältnis von  $\text{NaBH}_4$  : Cu von 0,3 : 1 erzielt. Der pH-Wert der  $\text{NaBH}_4$  sollte auf mindestens 12,3 eingestellt werden. Dazu sollte Ammoniaklösung verwendet werden.

Ein höherer Anteil an Amin führte zu kleineren Partikeln. Ebenfalls wurde die Bildung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  als Nebenprodukt vermieden, wenn mehr Amin während der Synthese eingesetzt wurde. Ein optimales Verhältnis Amin : Cu betrug bei den Versuchen 4 : 1.

Mit diesen Erkenntnissen kann in die nächste Entwicklungsphase übergegangen werden um die optimierte Synthese in ein kontinuierliches Verfahren zu überführen und dadurch den Durchsatz anzuheben.

### Prozessentwicklungsphase 3

*Optimierung* - *Scale-Up* - *Ausbeuteerhöhung*

---

#### 4.4.7 Optimale Synthesebedingungen

Die vorangehenden Kapitel schilderten die Untersuchung der Einflüsse der einzelnen Parameter. Als Erkenntnis daraus lassen sich die optimalen Bedingungen ableiten- bei denen die Synthese kleiner  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel in einer L-L-Reduktion vollzogen werden kann. Die folgenden Erkenntnisse wurden durch die Screenings zur Optimierung gewonnen:

- Das organische Lösemittel sollte mindestens 65%-vol des Gesamtvolumens ausmachen.
- Als Lösemittel kommen 2-Propanol und Toluol in Frage.
- Ein langkettiges Amin ist als alleiniges Tensid ausreichend für die Stabilisierung der Partikel.
- Die Kettenlänge des Amins hat nur einen geringen Einfluss auf die erzielt Partikelgröße.
- Ölsäure kann in polaren Lösemitteln zum Ausfallen der Partikel führen.
- Ölsäure verzögert die Reaktion und erhöht damit die Reaktionszeit.
- $\text{NaBH}_4$  und TBAB sind als Reduktionmittel für die Erzeugung von kleinen  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln geeignet.
- Mit dem stärkeren Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  lassen sich kleinere Partikelgrößen erzielen.
- Ein Verhältnis  $\text{NaBH}_4$  : Cu von 0,3 : 1 ist ausreichend, um Partikel sehr kleiner Größe zu erzeugen.

## Cu-Nanopartikel

- Ein Verhältnis von Amin : Cu von 4 : 1 begünstigt eine kleine Partikelgröße und enge Größenverteilung.
- Ein höherer Überschuss an Amin zeigt keinen weiteren positiven Effekt.
- Der pH-Wert einer NaBH<sub>4</sub> Reduktionslösung muss für eine praktikable Lagerung auf > 12 eingestellt werden.
- Die Verwendung von NaOH oder KOH für diese pH-Wert Einstellung kann zum Ausfallen von ungewünschtem Cu(OH)<sub>2</sub> führen
- Es sollte NH<sub>4</sub>OH zum Alkalisieren verwendet werden.

Aus diesen Erkenntnissen kann das folgende Rezept zusammengestellt werden. Es setzt sich zusammen aus drei Lösungen, die angesetzt werden müssen. Zunächst die wässrige Lösung des Kupfersalzes, die organische Phase mit dem Komplexbildner bzw. dem stabilisierenden Tensid und der Reduktionsmittellösung. Für 1 g Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel setzen sich diese Lösungen folgendermaßen zusammen:

*Tabelle 4-3: Zusammensetzung der Reaktionslösungen für die L-L-Reduktion von 1 g Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln.*

<b>Kupferlösung</b>	
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,95 g
H <sub>2</sub> O	2,25 g
<b>Organische Phase</b>	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	8,14 g
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH CH <sub>3</sub>	30,81 g
<b>Reduktionslösung</b>	
NaBH <sub>4</sub>	0,20 g
NH <sub>4</sub> OH (1 M, aq.)	0,75 g

### 4.4.7.1 Ausbeute

Die Größe der Partikel ist nicht der einzige Parameter, der bei einer Optimierung beachtet werden sollte. Ebenfalls von Bedeutung ist die Ausbeute an erzeugtem Produkt. Um diese zu bestimmen wird für das in Tabelle 4-3 aufgeführte Rezept eine Massenbilanz mittels Auswaage aller Zu- und Abgänge erstellt.

Tabelle 4-4: Massenbilanz für die Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln nach der optimierten Synthese im Batch.

		m / g	%wt
Einwaage	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * 2,5 H <sub>2</sub> O	1,009	
	H <sub>2</sub> O	0,636	
	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> NH <sub>2</sub>	2,292	
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH CH <sub>3</sub>	8,623	
	NaBH <sub>4</sub>	0,050	
	NH <sub>4</sub> OH (1 M, aq.)	0,190	
<b>Gesamteinwaage</b>		12,80	100
<b>Auswaage</b>	<b>Nach der Synthese im Batch 15 min, 60 °C</b>	7,15	55,9

Durch das permanente Überströmen des Reaktionskolbens mit Stickstoff, kommt es zu einem merklichen Verlust an Lösemittel. Insgesamt geht die Hälfte der Lösemittelmasse während der Synthese verloren. Durch dieses unkontrollierte eindampfen ändern sich die Konzentrationen und damit die Synthesebedingungen.

Ungeachtet dessen kommt es dennoch zur gewünschten Umsetzung des Kupfers. Auch kann davon ausgegangen werden, dass sich die Feststoffmasse durch die Verdunstung nicht verringert, die Massenbilanz kann für das Endprodukt also ungehindert weiter durchgeführt werden.

Nach der Synthese wird der Reaktionsansatz in eine Glovebox eingeschleust und dort mit Fällungsmittel beaufschlagt, um die Partikel von der restlichen Reaktionsmasse zu trennen. Anschließend wird der Ansatz außerhalb der Glovebox 5 min bei 4500 rcf zentrifugiert und dann wieder eingeschleust. Die Massenströme hierbei werden ebenfalls gewogen und notiert.

Auch während dem Abtrennen der Partikel kommt es zu einer Abweichung zwischen Ein- und Auswaage. Diese beträgt jedoch mit 0,12 g nur 1% und liegt damit innerhalb der Messtoleranz. Im feuchten Zustand beträgt die Masse der niedergeschlagenen Partikel mehr als das doppelte der erwarteten trockenen Kupfermasse.

Tabelle 4-5: Massenbilanz für die Fällung von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln nach der optimierten Synthese.

		m / g	%wt
<b>Nach der Synthese im Batch 15 min, 60 °C</b>		7,15	
<b>Einwaage</b>	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	5,82	
	<b>CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>(CH)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>COOH</b>	0,37	
		13,34	100
<b>Auswaage</b>	<b>Überstand</b>	12,48	93,5
	<b>Niederschlag</b>	0,74	5,5

Durch weiteres Trocknen lässt sich noch mehr Lösemittel beziehungsweise Tensid entfernen. Nach dem Trocknen im Vakuum bleibt noch etwa 1/3 der niedergeschlagenen Masse als Trockenrückstand zurück. Durch weiteres Erhitzen an Luft verändert sich diese Masse kaum mehr.

Das getrocknete Produkt zeigt sich bereits nach der Trocknung im Vakuum als schwarzer Feststoff. Daher ist davon auszugehen, dass es bereits zu diesem Zeitpunkt als Kupfer(II)-oxid vorlag. Dafür spricht auch, dass während der Trocknung unter Luftsauerstoff die Masse nicht zugenommen hat. Wäre das Kupfer erst zu diesem Zeitpunkt oxidiert worden, hätte die Masse um etwa 25% zunehmen müssen. Gleichzeitig kann rückgeschlossen werden, dass bereits während dem Trocknen im Vakuum der Großteil an Tensid entfernt wurde.

Tabelle 4-6: Massenbilanz für die Trocknung von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln nach der optimierten Synthese.

	m / g	%wt [Cu <sup>0</sup> ]	%wt [CuO]
<b>Niederschlag</b>	0,74	267	213
<b>Getrocknet im Vakuum (90 min, 20 °C)</b>	0,28	101,6	81,2
<b>Getrocknet an Luft (24 h, 70 °C)</b>	0,29	103,7	82,9

Insgesamt beträgt die Prozessausbeute im Batch knapp 83%. Für einen kompletten Prozess inklusive Aufreinigung in einem kleinen Batch ist dieser Wert sehr gut. Dennoch gilt es nachzuvollziehen, wo die Verluste zu vermuten sind. Während des gesamten Prozesses wurden alle Schritte in ein und demselben Gefäß durchgeführt. Überführungsverluste können daher ausgeschlossen werden. Was nicht ausgeschlossen werden kann sind zwei Punkte: Zum einen der unvollständige Umsatz während der Reaktion und zum anderen der Verlust von Partikeln durch Oxidation nach der Reaktion. Vor allem der letzte Punkt kann nicht zuverlässig ausgeschlossen werden, da die Reaktionslösung nach der Synthese zwar mit Stickstoff überlagert wurde, kurzzeitige Exposition von O<sub>2</sub> jedoch nicht zuverlässig verhindert werden konnte. Auch die zugefügten Fällungsmittel wurden zwar in einer sauerstoffbefreiten Glovebox aufbewahrt, sind darin jedoch verschlossen, so dass auch diese Reste von gelöstem Sauerstoff aufweisen können.

#### 4.4.8 Prozessauslegung

Nach der Untersuchung und Optimierung der Reaktion soll diese in einen kontinuierlichen Prozess überführt werden. Dies beinhaltet die Wahl und Auslegung eines geeigneten Prozessschemas, die Auslegung des Reaktors sowie die Wahl der benötigten Peripherie.

##### 4.4.8.1 Prozessschema

Die entwickelte, optimierte Synthese sowie die Aufarbeitung der erzeugten Partikel werden zunächst in Prozessschritte gegliedert. Diese Prozessschritte lassen sich in Grundoperationen übersetzen und in dem Grundfließbild in Abbildung 4-51 zusammenfassen.

*Tabelle 4-7: Prozessschritte für die L-L-Reduktion von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln.*

#	Prozessschritt	Grundoperation
1	Ansetzen der Eduktvorlagen	Lösen
2	Überführen des Kupfers in die organische Phase	Dispergieren
3	Zugabe des Reduktionsmittels	Mischen
4	Reduktion des Kupfers	Temperieren
5	Zugabe des Antisolvent	Fällen
6	Abtrennen des Produkts	Zentrifugieren
7	Isolieren des Produkts	Dekantieren
8	Entfernen von Nebenprodukten	Waschen
9	Abtrennen des Produkts	Zentrifugieren
10	Isolieren des Produkts	Dekantieren
11	Entfernen von Lösemittelresten	Trocknen

Jede dieser Grundoperationen kann für den Aufbau einer Anlage in ein Bauteil bzw. in einen Apparat übersetzt werden. Diese Apparate unterscheiden sich dabei abhängig davon, ob der Prozess kontinuierlich oder absatzweise durchgeführt werden soll.

Für die absatzweise Durchführung werden die Grundoperationen zeitlich nacheinander abgehandelt, dazu können bestimmte Apparate, wie beispielsweise Rührbehälter, mehrfach genutzt werden. Die Größe eines Ansatzes ist dabei jedoch durch die vorhandenen Apparate begrenzt.

Für einen kontinuierlichen Ansatz, wie er in dieser Arbeit verfolgt wird, werden die Grundoperationen räumlich getrennt. Jeder Prozessschritt findet dadurch in einem eigenen Anlagenbauteil statt. Besondere Aufmerksamkeit benötigt dabei der Reaktor für die Reduktion der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel. Dieser wird im folgenden Kapitel ausgelegt.

# Cu-Nanopartikel

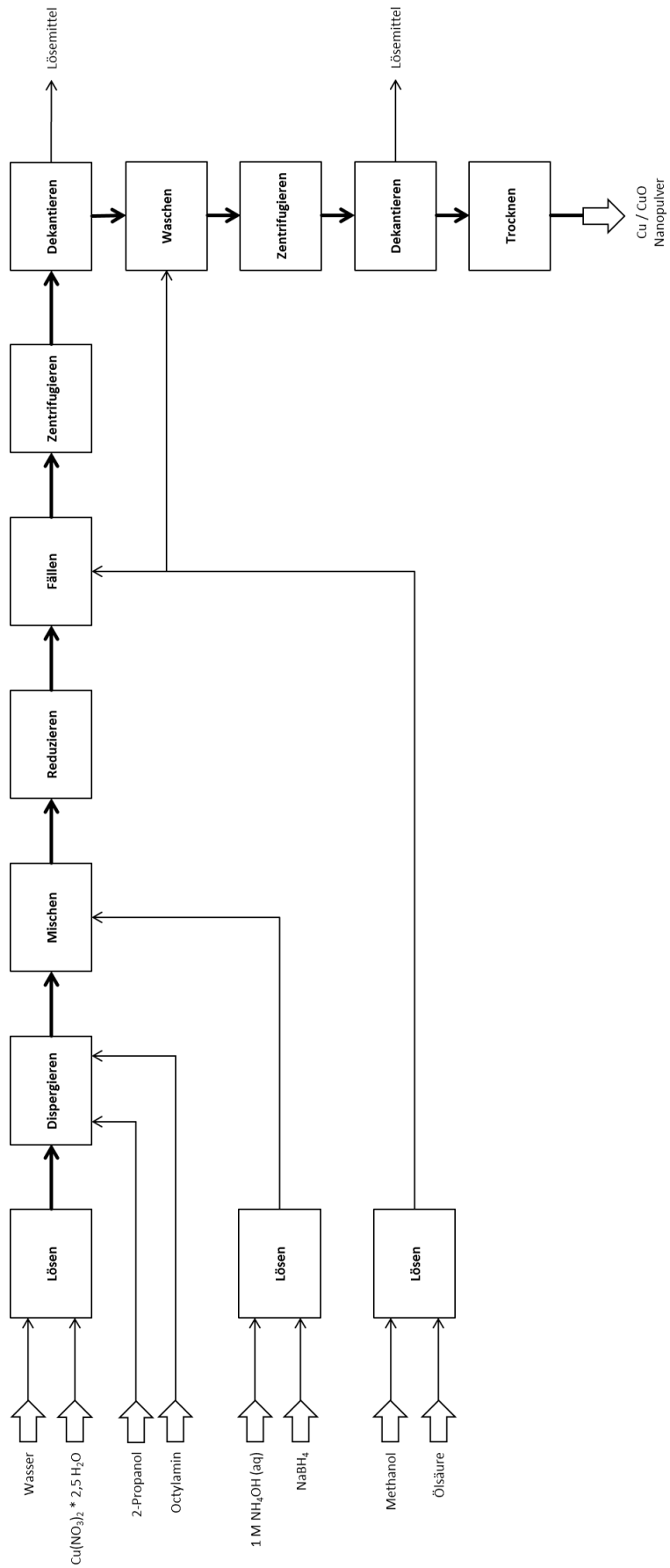


Abbildung 4-51: Grundfließbild des Prozesses für die L-L-Reduktion von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln.

#### 4.4.8.2 Reaktorauslegung

Für die Auslegung eines kontinuierlich betriebenen Reaktors gibt es zwei Möglichkeiten. Sehr flexibel ist der kontinuierliche Rührbehälter (CSTR), bei dem kontinuierlich Edukt zugeführt und gleichzeitig Produkt abgeführt wird. Das Produkt bleibt dadurch eine theoretische Zeit in Reaktor bevor es diesen wieder verlässt. In einem solchen Reaktor lassen sich sehr gut Mischungen anfertigen und es wird davon ausgegangen, dass der Behälter zu jedem Zeitpunkt vollkommen homogen durchmischt ist. Dadurch ergibt sich aber auch eine Verteilung der Verweilzeit im Reaktor. Bei fortschreitenden Reaktionen wie dem Wachstum von Nanopartikeln kann dies zu einer Verbreiterung der Partikelgrößen führen. Für solche Reaktionen ist die Verwendung eines Strömungsrohres (PFR) deutlich sinnvoller. Hierin verweilt das Reaktionsgemisch eine definierte Dauer in einem Rohrreaktor. Es wird idealerweise davon ausgegangen, dass dabei keine Rückvermischung stattfindet. Jegliche Mischung der Edukte sollte also vor dem Reaktor erfolgt sein. Für diese Arbeit wird ein solcher Reaktor als Kapillarreaktor ausgelegt.

Bei der Auslegung eines Kapillarreaktors gibt es nur wenige Variablen die frei gewählt werden können. Dazu zählen die Länge und der Innendurchmesser der Kapillare sowie die Strömungsgeschwindigkeit. Länge und Innendurchmesser geben zusammen das Reaktorvolumen vor. Abhängig von diesem Reaktorvolumen und der Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich die mittlere Verweilzeit im Reaktor. Diese ist der wichtigste Parameter bei der Auslegung des Reaktors, da damit vorgegeben wird wie weit die Reaktion im Reaktor abläuft. Um eine Abschätzung zu erhalten wie lange diese Reaktionszeit für die entwickelte L-L-Reduktion sein sollte, wurde im nächsten Kapitel die Kinetik der Reaktion untersucht. Für die endgültige Wahl einer Kapillare wurde anschließend die Wärmeübertragung in den Reaktor betrachtet. Des Weiteren findet eine Betrachtung statt, wie robust der gewählte Reaktor gegen Störungen wie Temperaturschwankungen und Ablagerungen ist.

##### 4.4.8.2.1 Kinetik der L-L-Reduktion

Um die Synthese in ein kontinuierliches Verfahren überführen zu können, muss die Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion abgeschätzt werden können. Dazu wurde die Veränderung des UV/VIS-Spektrums während der Reaktion aufgezeichnet und die Zeit bis zum vollständigen Umsatz der Reduktion notiert. Die Aufnahme der Spektren erfolgte online, indem das Reaktionsvolumen im Kreis über eine optische Zelle gepumpt wurde. Wegen der schnellen Reaktionsgeschwindigkeit wurde ein Volumenstrom von  $20 \text{ ml min}^{-1}$  gewählt, um das Reaktionsvolumen von 20 ml umzupumpen. Dadurch betrug die Zeit zur optischen Zelle 3 Sekunden. Alle Umsetzungen die kürzer sind, konnten nicht aufgelöst werden. Als Referenzspektrum wurde die Absorption des dunkelblauen Kupferkomplexes gewählt. Die Aufnahme der Spektren wurde nach dem homogenisieren und entgasen der Reaktionsemulsion gestartet und nach exakt einer Minute wurde das Reduktionsmittel rapid injiziert.

Die Aufzeichnung der aufgenommenen Spektren über vier Minuten zeigt für die Reaktionstemperaturen  $27 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $47 \text{ }^\circ\text{C}$  einen starken Anstieg der Absorption innerhalb der ersten Minute nach der Reduktionsmittelzugabe. Dies Verläufe der Spektren sind in Abbildung 4-52, Abbildung 4-53 und Abbildung 4-54 dargestellt.

## Cu-Nanopartikel

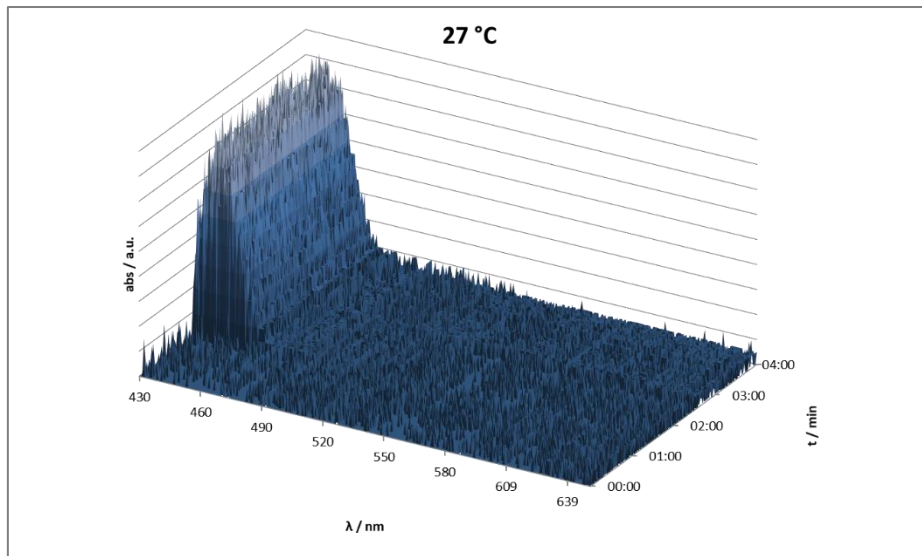


Abbildung 4-52: Verlauf des UV/VIS-Extinktionsspektrums während der L-L-Reduktion von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln bei 27 °C.

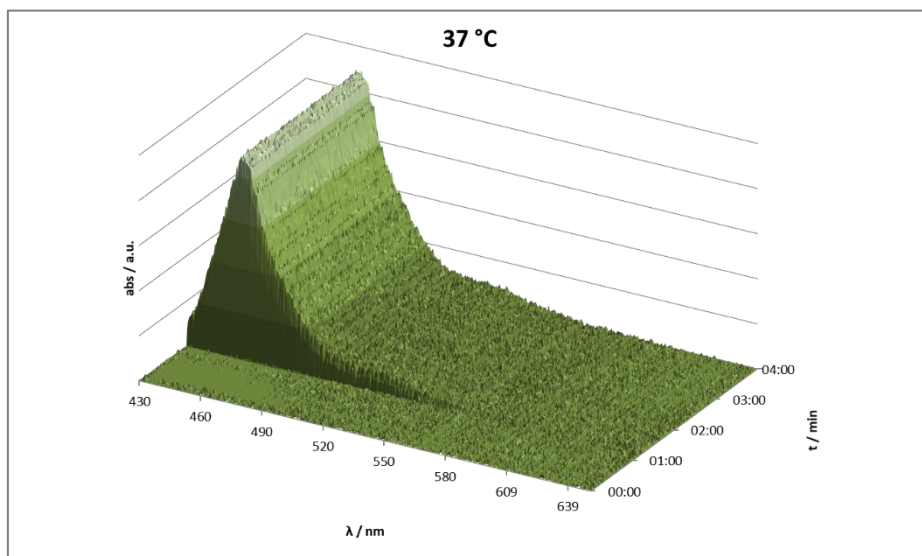


Abbildung 4-53: Verlauf des UV/VIS-Extinktionsspektrums während der L-L-Reduktion von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln bei 37 °C.

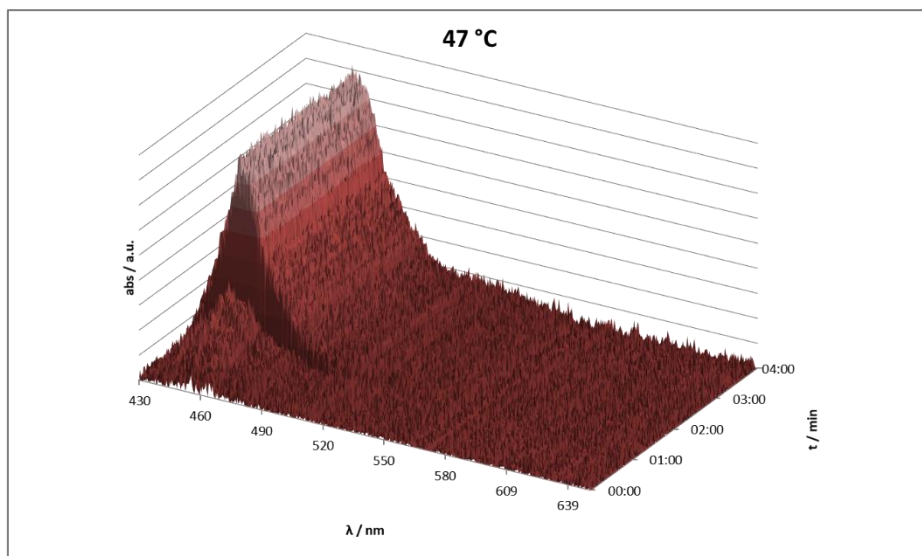


Abbildung 4-54: Verlauf des UV/VIS-Extinktionsspektrums während der L-L-Reduktion von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln bei 47 °C.

## Cu-Nanopartikel

In allen drei Verläufen der Spektren ist zu erkennen, dass es kurz nach der Injektion des Reduktionsmittels (1 min) zu einem sprunghaften Anstieg der Absorbanz kam. Besonders prominent ist dieser Anstieg zwischen 440 nm und 480 nm. Dies kann noch besser erkannt werden, wenn die Spektren von oben betrachtet werden. Dies ist in Abbildung 4-55 abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Dauer von der Injektion bis zum Anstieg der Extinktion umso kürzer wird, je höher die Reaktionstemperatur ist.

Bei 47°C fällt außerdem auf, dass es bereits vor der Injektion des Reduktionsmittels zu einem langsamen Anstieg der Absorption kommt. Bei dieser Temperatur kann es dazu kommen, dass  $\text{Cu}^{2+}$  bereits durch das Amin reduziert wird, wodurch sich erst Nuklide bilden, die im Spektrum zu erkennen sind. Dagegen ist jedoch auffällig, dass dieser Anstieg der Absorbanz nochmals abflacht, bevor sich das Spektrum endgültig stark ansteigt. Es kann sich also auch um ein Artefakt in der Messung durch eine Ablagerung in der optischen Messzelle handeln.

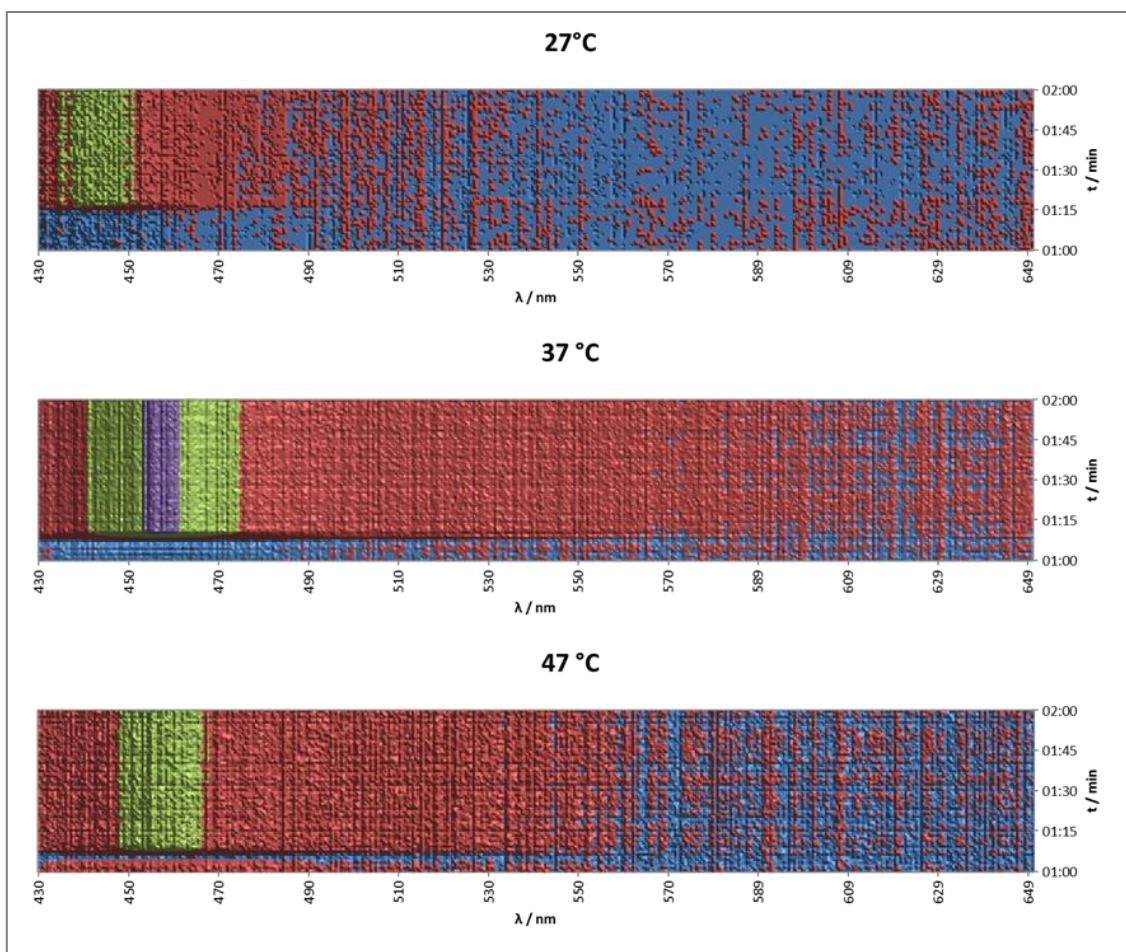


Abbildung 4-55: Draufsicht auf die Extinktionsspektren aus Abbildung 4-52, Abbildung 4-53 und Abbildung 4-54 für die erste Minute nach der Injektion des Reduktionsmittels. Farbverlauf (tief  $\rightarrow$  hoch): blau  $\rightarrow$  rot  $\rightarrow$  grün  $\rightarrow$  violett.

Um diesen sprunghaften Anstieg des Spektrums besser zu untersuchen, wurde der zeitliche Verlauf der Absorbanz bei 450 nm isoliert betrachtet. Da es durch Schwankungen in der Lichtquelle und dem Referenzspektrum zu Unterschieden in den Absolutwerten zwischen den Experimenten kam, wurden die Spektren für einen Vergleich angeglichen. Dazu wurde der jeweilige Minimalwert der Absorbanz auf 0 und der Maximalwert auf 1 angeglichen.

## Cu-Nanopartikel

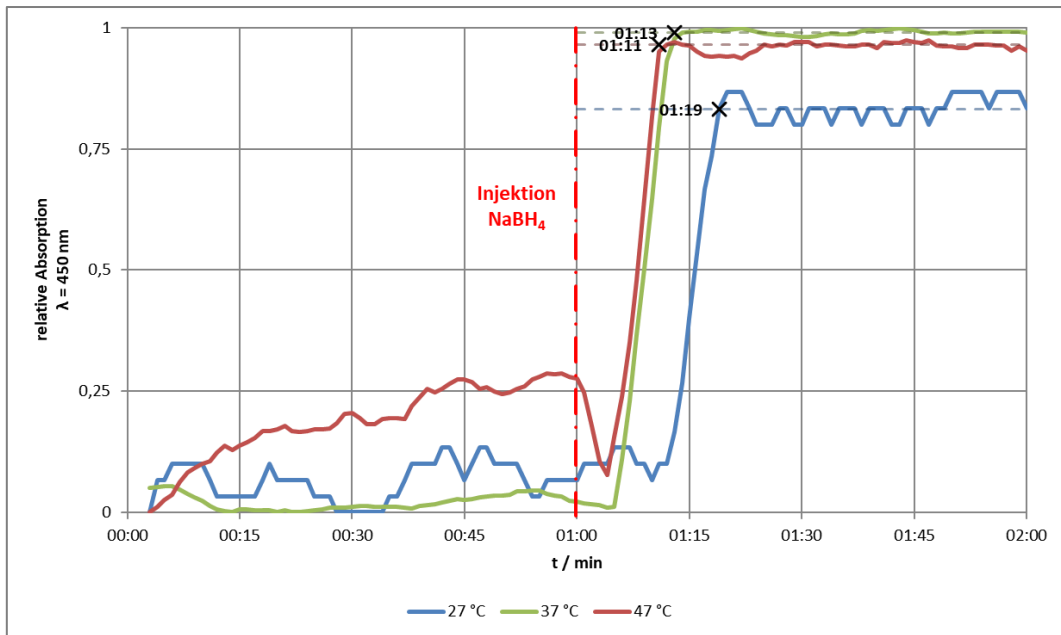


Abbildung 4-56: Absorbanz der Reaktionslösung bei 450 nm aufgetragen gegen die Reaktionszeit, bei verschiedenen Temperaturen.

In Abbildung 4-56 lässt sich sehr gut erkennen, dass die Spektren bei allen drei Temperaturen nach einem gewissen Sprung ein neues Niveau einnehmen. Bei allen Temperaturen gibt es ein gewisse Totzeit, bis dieser Sprung nach der Injektion des Reduktionsmittels eintritt. Anschließend steigt die Absorbanz innerhalb weniger Sekunden auf das neue Niveau an.

Dies stellt den typischen Verlauf einer Sigmoidkurve dar, die im Wachstumsmodell von LaMer verwendet wird. [59] Dieses gliedert sich in drei Phasen: Induktion (I), Nukleation (N) und Wachstum (G).

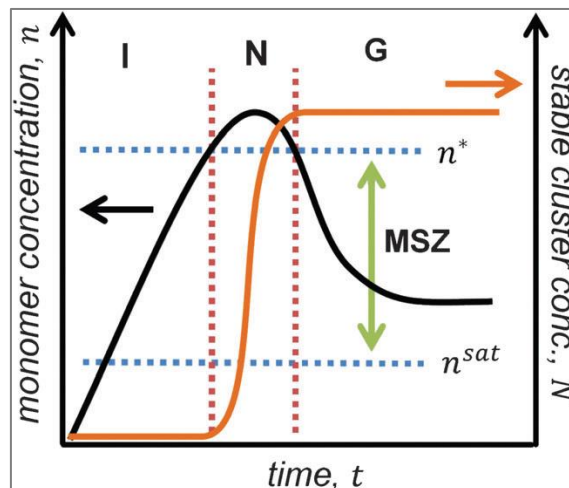


Abbildung 4-57: Das LaMer-Dinegar Modell der spontanen Nukleation. Die Bänder  $n^*$  und  $n^{sat}$  Stellen die Monomerkonzentrationen dar, bei den die Nukleation beginnt und bei welcher eine Sättigung eintritt. Dazwischen befindet sich eine metastabile Zone (MSZ) in der stabilere Cluster zu Nukliden wachsen. Kopie von Baronov et. al. [60]

Während der Induktionszeit kommt es zur Bildung von sogenannten Monomeren, in diesem Fall  $\text{Cu}^0$ -Atome und Cluster. Die Konzentration dieser Monomere nimmt immer weiter zu, bis eine kritische Konzentration überschritten wird. Ab dieser Konzentration beginnen die Monomere zu agglomerieren und auszufallen. Während der anschließenden Nukleationsphase bilden sich aus den stabilen Clustern innerhalb kurzer Zeit Nuklide aus (burst-nucleation), ohne dass weitere Keime entstehen. Danach folgt

die Wachstumsphase, in welcher keine neuen Nukleationskeime mehr entstehen, sondern die vorhandenen Nuklide durch das Anbinden von weiteren Monomeren größer werden. Dies schreitet fort, bis die Monomerkonzentration auf das Sättigungsniveau des Reaktionsmediums abgesunken ist.

Diese drei Phase lassen sich sehr gut in den Kurven in Abbildung 4-56 wiederfinden. Nach der Injektion des Reduktionsmittels erfolgt zunächst nur die Bildung von Cu<sup>0</sup>-Monomeren die noch gelöst im Medium vorliegen. Dieser Vorgang lässt sich noch nicht durch eine Veränderung des Spektrums erkennen. Anschließend beginnt die sprunghafte Nukleation, welche sich durch den Anstieg der Absorbanz erfassen lässt. Während dieser Nukleationsphase folgt die Anzahl der gebildeten Keimcluster einer Sigmoidkurve. Während der folgenden Wachstumsphase lässt sich erneut kaum eine Änderung des Spektrums ausmachen.

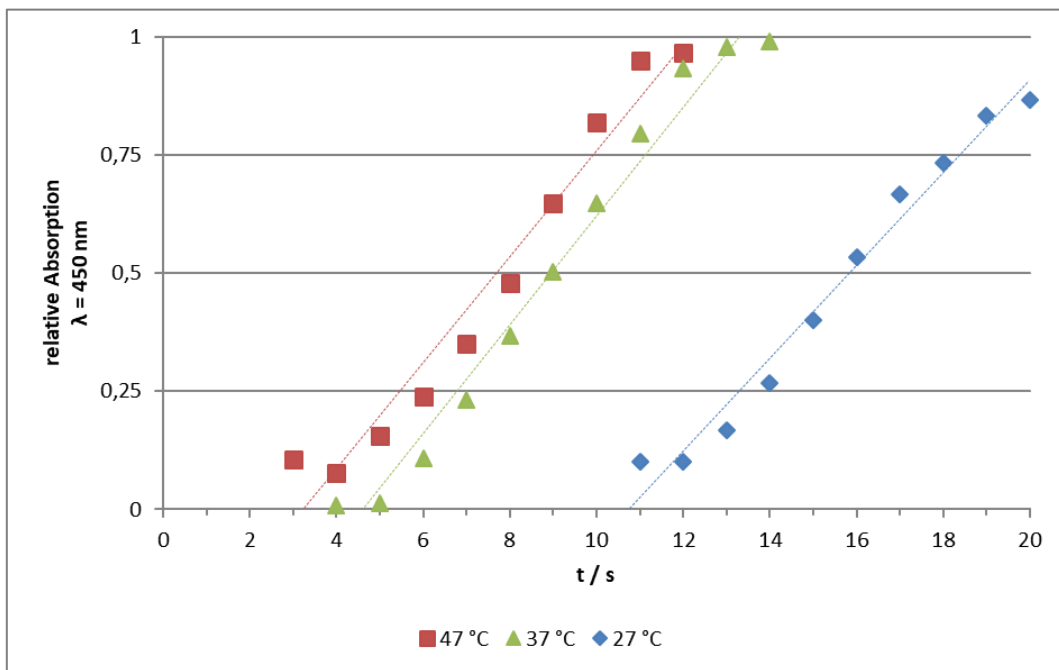


Abbildung 4-58: Verlauf der Absorbanz während der Nukleationsphase bei der Bildung von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln bei drei unterschiedlichen Temperaturen.

Für die drei Sigmoidkurven der Absorbanz in Abbildung 4-58 lässt sich jeweils ein Anfangszeitpunkt  $t_{\alpha}$  und ein Endzeitpunkt  $t_{\omega}$  bestimmen.  $t_{\alpha}$  entspricht dabei auch dem Ende der Induktionsphase und  $t_{\omega}$  dem Beginn der Wachstumsphase. Diese wurden festgelegt indem eine Gerade mit der jeweiligen Kurve gekreuzt wurde. Deren Schnittpunkt mit der Zeitachse bestimmt  $t_{\alpha}$ , der Schnittpunkt mit dem neuen Niveau  $t_{\omega}$ . Als Datenpunkte für die Kurven wurden alle Punkt verwendet, die eine Zunahme der Absorption gegenüber dem vorigen Punkt aufweisen, sowie je ein Datenpunkt davor und danach.

Tabelle 4-8: Start- und Endzeiten der Nukleationsphase während der Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln.

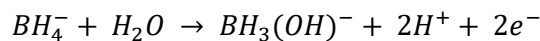
$\theta$ / °C	$t_{\alpha}$ / s	$t_{\omega}$ / s	$\Delta t_{nuk}$ / s
27	10,7	19,6	8,83
37	4,6	13,2	8,62
47	3,2	11,7	8,50

Die ermittelten Zeiten sind in Tabelle 4-8 zusammengetragen. Dabei fällt auf, dass nicht nur der Beginn der Nukleation  $t_{\alpha}$ , sondern auch deren Dauer  $\Delta t_{nuk}$  von der Temperatur abhängig ist. Jedoch ist die Temperaturabhängigkeit der Nukleationsdauer deutlich weniger stark ausgeprägt, als dies für  $t_{\alpha}$  der

Fall ist. Die beiden Reaktionsteile, Induktionsphase und sprunghafte Nukleation, wurden daher getrennt voneinander betrachtet und dann zu einem gemeinsamen Modell zusammengefasst, um die Nukleationsgeschwindigkeit vorherzusagen.

Zunächst erfolgt die Betrachtung der Induktionszeit bis zum Beginn des deutlichen Absorptionsanstiegs. Wird Induktionszeit  $t_\alpha$  gegen die Temperatur aufgetragen, zeigt sich eine exponentielle Abnahme. Wie in Abbildung 4-59 dargestellt, zeigt sich dabei ein Verlauf, welcher der Halbwertszeit der Hydrolyse von  $\text{NaBH}_4$  zu  $\text{NaBH}_3(\text{OH})$  sehr ähnelt. Diese Halbwertszeit in Minuten wird nach Muchalov et.al. durch Formel 4-2 beschrieben. [61]

Formel 4-1: Reaktionsgleichung der Hydrolyse von  $\text{NaBH}_4$ .



Formel 4-2: Berechnung der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  der Hydrolyse von  $\text{NaBH}_4$  in Abhängigkeit des pH-Werts ( $t_{1/2}$  in min). [61]

$$\log\left(t_{\frac{1}{2}}\right) = -0,034 * T + (\text{pH} + 1,92)$$

Nach abgeschlossener Reaktion wurde der pH-Wert der Reaktionslösung auf 7,5 bestimmt. Wird dieser Wert in Formel 4-2 eingetragen und damit  $t_{1/2}$  berechnet, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Werten für  $t_\alpha$  bei gleicher Temperatur. Die Abweichung betragen lediglich etwa eine Sekunde.

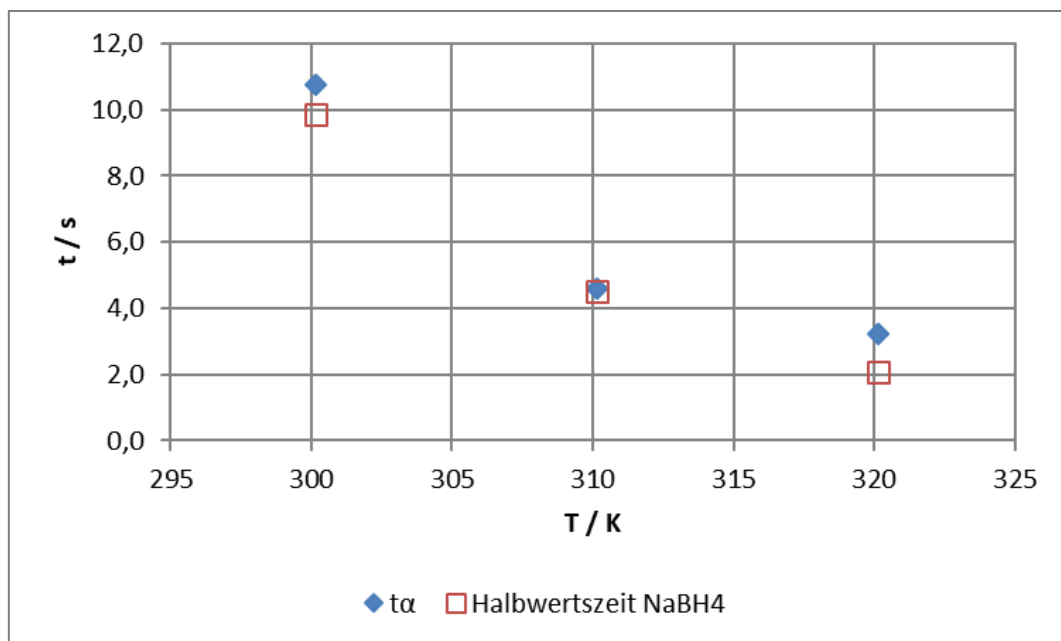


Abbildung 4-59: Temperaturabhängigkeit der Dauer der Induktionsphase  $t_\alpha$  bei der Synthese von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln sowie der Halbwertszeit der  $\text{NaBH}_4$  Zersetzung bei  $\text{pH} = 7,5$ .

Besonders markant ist die Differenz zwischen den beiden Datenpunkten bei 47 °C. Hier gab es während der Auswertung zwei Herausforderungen beim Bestimmen von  $t_\alpha$ . Mit 3,2 s liegt die Induktionszeit in der gleichen Größenordnung wie die Umpumpzeit zur optischen Messzelle. Es kann also sein, dass ein noch früherer Anstieg der Absorbanz nicht aufgelöst werden konnte. Daneben stellte auch der Verlauf vor der Injektion des Reduktionsmittels eine Herausforderung dar. Dadurch, dass sich ein gerader Verlauf ausmachen ließ, war eine Bestimmung des Startpunktes des Anstiegs ebenfalls erschwert.

Für die Induktionsphase konnte also festgestellt werden, dass die Dauer bis zum Beginn der Nukleation  $t_\alpha$  direkt von der Hydrolysegeschwindigkeit des Reduktionsmittels  $\text{NaBH}_4$  abhängt. Während dieser Phase kommt es durch die rasche Zersetzung des Reduktionsmittels zu einer Übertragung von

Elektronen auf das  $\text{Cu}^{2+}$  welches dadurch zu  $\text{Cu}^0$  reduziert wird. Die gebildeten Atome und Cluster sind so klein, dass sie im Absorptionsspektrum nicht beobachtet werden können. Sie dienen jedoch als Monomere für die nachfolgende Nukleation.

Es ist jedoch zu betonen, dass die aufgeführte Hydrolysegeschwindigkeit von  $\text{NaBH}_4$  für Wasser erarbeitet wurde. Die untersuchte Reaktion wurde jedoch in i-Propanol als hauptsächlichem Lösemittel durchgeführt. Es ist daher zu vermuten, dass das  $\text{NaBH}_4$  entweder in Mizellar gelösten Wasserreservoirs vorliegt oder sich die Kinetik im vorliegenden Wasser-Propanol-Gemisch genauso darstellt.

Auf Grund der guten Übereinstimmung der gemessenen Datenpunkte mit Formel 4-2 für die Halbwertszeit von  $\text{NaBH}_4$  wird diese ebenfalls für die Berechnung der Induktionsphase  $t_\alpha$  herangezogen.

In der zweiten Phase kommt es zur Nukleation. Aus den Atomen und Clustern bilden sich Partikel die groß genug sind, um im Absorptionsspektrum wahrgenommen zu werden. Um die Geschwindigkeit der Nukleation abschätzen zu können wird dieser Reaktionsteil ebenfalls kinetisch untersucht.

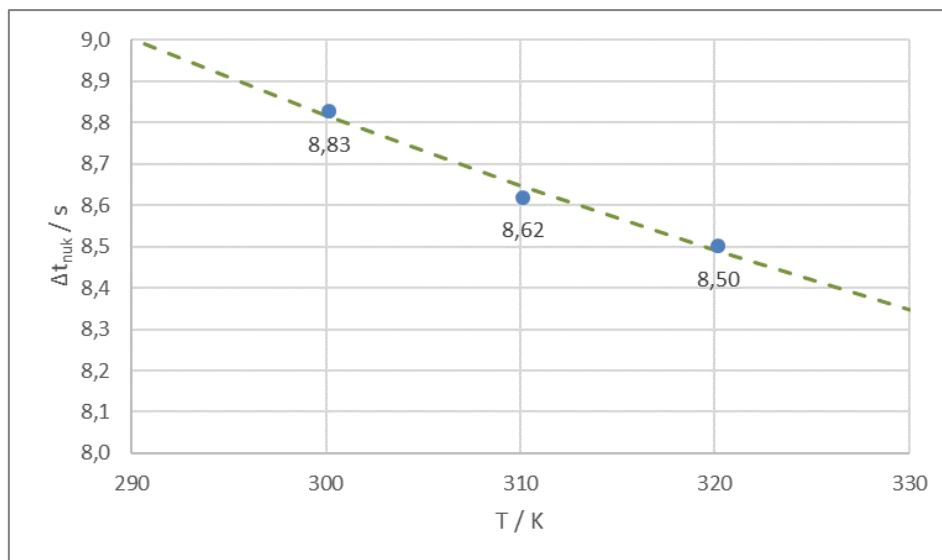


Abbildung 4-60: Temperaturabhängigkeit der Dauer der Nukleationsphase  $\Delta t_{\text{nuk}}$  bei der Synthese von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln. Der gestrichelte Verlauf stellt die Abschätzung nach Formel 4-3 dar.

Die Temperaturabhängigkeit der Dauer dieser zweiten Phase ist nur sehr schwach ausgeprägt. Es benötigt bei gängigen Synthesetemperaturen etwas weniger als 9 Sekunden, bis sich die Keime der  $\text{Cu}^0$  Partikel gebildet haben. Die Temperaturabhängigkeit der Keimbildungsrate wird üblicherweise mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben. Dadurch ergibt sich Formel 4-3 um die Dauer der Nukleationsphase zu beschreiben.

Formel 4-3: Berechnung der Dauer der Nukleationsphase  $\Delta t_{\text{nuk}}$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  (in s).

$$\Delta t_{\text{nuk}} = 4,82 * e^{\frac{180,95}{T}}$$

Die beiden Formel 4-2 und Formel 4-3 für die Dauer der Induktionsphase und der Keimbildung können zu einem Modell zusammengefasst werden. Die Dauer bis die Nukleation der  $\text{Cu}^0$  Partikel abgeschlossen ist, lässt sich beschreiben mit der Formel 4-5. Diese stellt die Summe aus der Halbwertszeit der  $\text{NaBH}_4$  Hydrolyse und der Nukleationsdauer dar.

## Cu-Nanopartikel

Formel 4-4: Aufbau der Gleichung zur Berechnung des Endes der Nukleationsphase  $t_\omega$ .

$$t_\omega = t_\alpha + \Delta t_{nuk}$$

Formel 4-5: Modelgleichung zur Berechnung von  $t_\omega$  (in s).

$$t_\omega = 10^{-0,034 \cdot T + 11,2} + 4,82 \cdot e^{\frac{180,95}{T}}$$

Abbildung 4-61 gibt dieses Modell wieder, aufgetragen gegen die Temperatur. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Eine deutliche Abweichung ist wie nur bei 47 °C zu erkennen. Die Gründe hierfür wurden in der langen Totzeit bis zur Messzelle identifiziert. Das auch der Endpunkt der Nukleation abweicht, liegt daran, dass für das  $t_\omega$  über die Nukleationsdauer an  $t_\alpha$  gekoppelt wurde.

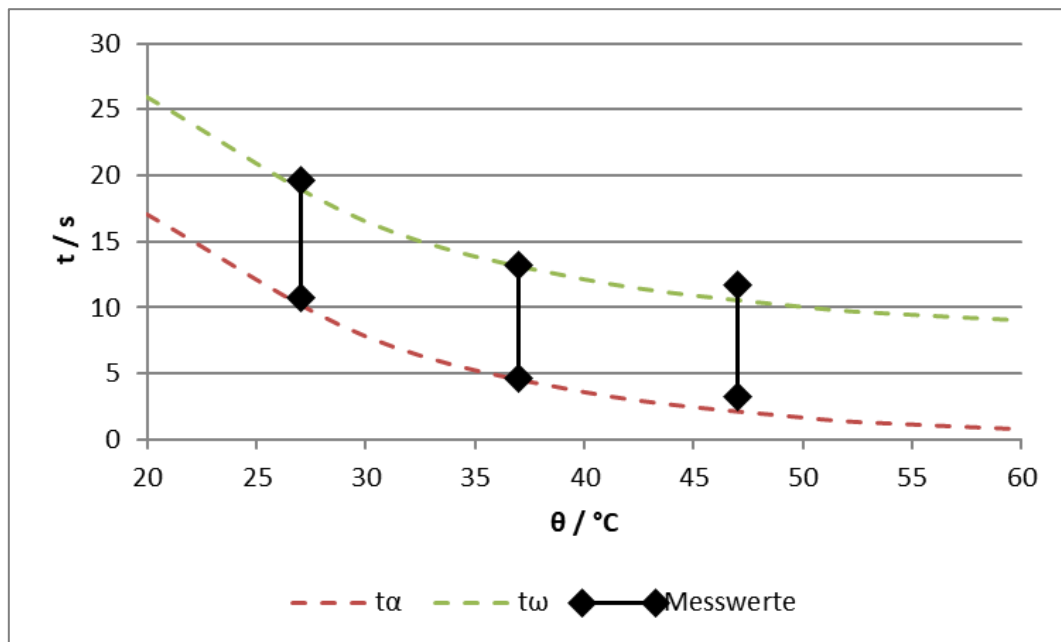


Abbildung 4-61: Modell zur Berechnung der Induktionsphase und Nukleationsphase in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur im Vergleich mit den gemessenen Daten.

Wird der zeitliche Verlauf der Absorbanz weiter betrachtet, zeigt sich nach dem sprunghaften Anstieg innerhalb der ersten Minute nach der Injektion des Reduktionsmittels keine merkliche Zunahme mehr. Dies ist in Abbildung 4-62 exemplarisch für das Experiment bei 37 °C dargestellt. Dabei wurde das Experiment 10 min nach der Injektion beendet. Bis zu diesem Zeitpunkt war keine Veränderung der Absorbanz mehr zu vermerken.

## Cu-Nanopartikel

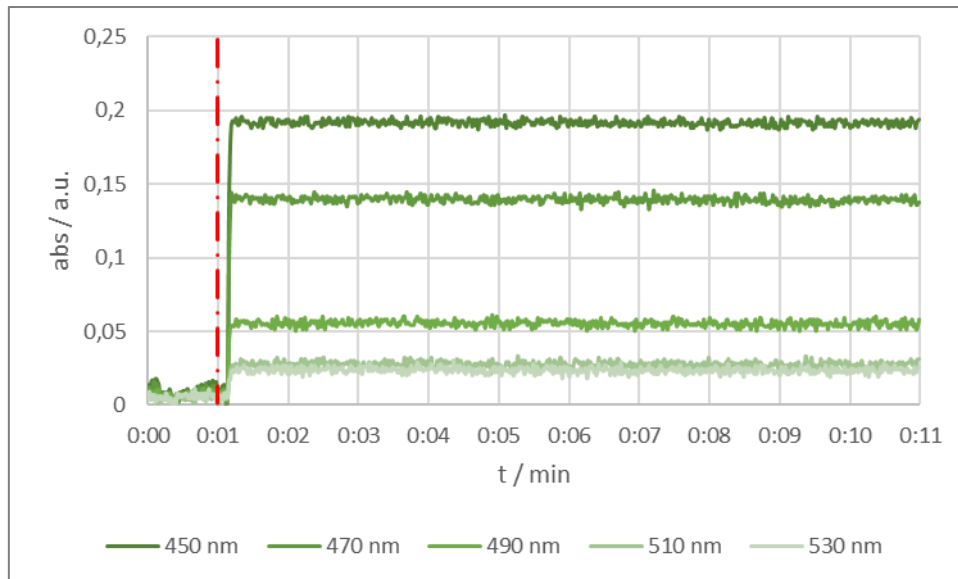


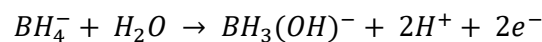
Abbildung 4-62: Zeitlicher Verlauf der Absorbanz während der L-L-Reduktion von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln bei 37 °C.

Dies lässt darauf schließen, dass innerhalb dieser Zeitspanne kein weiteres Wachstum von statten ging, welches mittels UV/VIS-Spektroskopie verzeichnet werden konnte. Dies lässt zwei Annahmen zu. Zum einen scheint der Vorgang der Monomerbildung und des Wachstums bereits innerhalb eines sehr kurzen Zeitintervalls abgeschlossen zu sein. Zum anderen kommt es nicht merklich zu einem Wachstum der Partikel durch Koaleszenz.

### 4.4.8.2.2 Optimale Reaktionsbedingungen

Um möglichst kleine Partikel zu erzeugen, ist es vorteilhaft, möglichst viele kleine Keime zu erzeugen. Diese bedeutet, dass ein großer Teil der Cu-Stoffmenge zu eigenständigen Kernen heranwächst und nur wenig Monomer später auf diese Kerne aufwächst. Um möglichst kleine Nuklide zu erzeugen, bedarf es einer möglichst großen Übersättigung. Dazu ist es zweckdienlich, dass ein möglichst großer Teil Monomere gebildet wird, bevor das Keimwachstum nach  $t_w$  abgeschlossen ist. Dies kann erreicht werden, wenn das vorhandene Kupfer sehr schnell reduziert wird. Wie im vorigen Kapitel gezeigt, hängt die Reduktionsgeschwindigkeit des Kupfers von der Hydrolyse des NaBH<sub>4</sub> ab. Dieses zersetzt sich nach Mochalov et. al. Nach folgendem Schema [61]

Formel 4-1: Reaktionsgleichung der Hydrolyse von NaBH<sub>4</sub>.



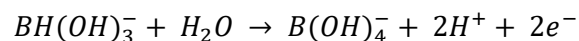
Formel 4-6: Reaktionsgleichung der Hydrolyse von NaBH<sub>3</sub>(OH).



Formel 4-7: Reaktionsgleichung der Hydrolyse von NaBH<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>.



Formel 4-8: Reaktionsgleichung der Hydrolyse von NaBH(OH)<sub>3</sub>.



Insgesamt gibt Natriumborhydrid bei der Zersetzung zum Natriumtetraborat also acht Elektronen frei. Dadurch ergibt es sich, dass mit ein Mol  $\text{NaBH}_4$  bis zu 4 Mol  $\text{Cu}^{2+}$  reduziert werden können. Für jeden der Teilschritte wurde von Mochalov et. al. eine Gleichung für die Berechnung der Halbwertszeit gefunden.

*Formel 4-2: Berechnung der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  der Hydrolyse von  $\text{NaBH}_4$  in Abhängigkeit des pH-Werts.*

$$\log\left(\frac{t_1}{2}\right) = -0,034 * T + (pH + 1,92)$$

*Formel 4-9: Berechnung der Halbwertszeit der Hydrolyse von  $\text{NaBH}_3(\text{OH})$  in Abhängigkeit der pH-Wertes.*

$$\log\left(\frac{t_1}{2}\right) = -0,027 * T + (pH - 0,357)$$

*Formel 4-10: Berechnung der Halbwertszeit der Hydrolyse von  $\text{NaBH}_2(\text{OH})_2$  in Abhängigkeit der pH-Wertes.*

$$\log\left(\frac{t_1}{2}\right) = -0,027 * T + (pH + 0,384)$$

*Formel 4-11: Berechnung der Halbwertszeit der Hydrolyse von  $\text{NaBH}(\text{OH})_3$  in Abhängigkeit der pH-Wertes.*

$$\log\left(\frac{t_1}{2}\right) = -0,024 * T + (pH - 4,00)$$

Der Zerfall aller Teilschritte lässt sich als Reaktion erster Ordnung beschreiben, die nur abhängig ist von der Konzentration des jeweiligen Borhydrids. Die jeweilige Geschwindigkeitskonstante lässt sich daher über den bekannten Zusammenhang mit der Halbwertszeit berechnen. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt beim Zerfall zu  $\text{NaB}(\text{OH})_4$  ist Formel 4-2 die Hydrolyse von  $\text{NaBH}_4$ . Wobei die Geschwindigkeitskonstante der folgenden Teilschritte in der gleichen Größenordnung liegen, nur der letzte Zerfall von  $\text{NaBH}(\text{OH})_3$  zu  $\text{NaB}(\text{OH})_4$  verläuft 3 Größenordnungen schneller.

Damit lässt sich der zeitliche Zerfall von  $\text{NaBH}_4$  bis zum Tetraborat für verschiedene Temperaturen berechnen. Im speziellen lässt sich auch berechnen, wie viele Elektronen sich bei der jeweiligen Temperatur in einer bestimmten Zeit freigesetzt werden. Da für die optimierte  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikelsynthese ein festes Verhältnis von  $\text{NaBH}_4 : \text{Cu}^{2+}$  festgelegt wurde, kann dadurch abgeleitet werden, wann diese freigesetzten Elektronen den Bedarf des vorhandenen Kupfers decken.

Für die untersuchten Temperaturen 27 °C, 37 °C und 47 °C wurde in Abbildung 4-63, Abbildung 4-64 und Abbildung 4-65 aufgetragen, wie sich der zeitliche Verlauf der Zersetzung und der Freisetzung der Elektronen gestalten. Aufgetragen sind in Blau die Konzentrationen der jeweiligen Zwischenprodukte in Relation zur Anfangskonzentration. In Rot dargestellt ist die dabei freigesetzte Menge an Elektronen, in Bezug auf den Bedarf des vorhandenen  $\text{Cu}^{2+}$ . Da ein Überschuss an  $\text{NaBH}_4$  eingesetzt wurde, ist der theoretische Bedarf an Elektronen erfüllt, bevor die Zersetzung des Reduktionsmittels vollständig abgeschlossen ist. In Grün ist schließlich das Zeitintervall hervorgehoben, innerhalb dessen die Nukleation nach Formel 4-5 stattfindet. Um möglichst viele Keime zu erzeugen und damit die Partikelgröße zu minimieren ist es erstrebenswert, dass möglichst viel  $\text{Cu}^{2+}$  bereits in der Nukleationsphase reduziert wird. Dies kann erreicht werden, wenn bereits der gesamte Elektronenbedarf (rote Kurve) innerhalb von  $\Delta t_{\text{nuk}}$  gedeckt wird (grüner Bereich).

## Cu-Nanopartikel

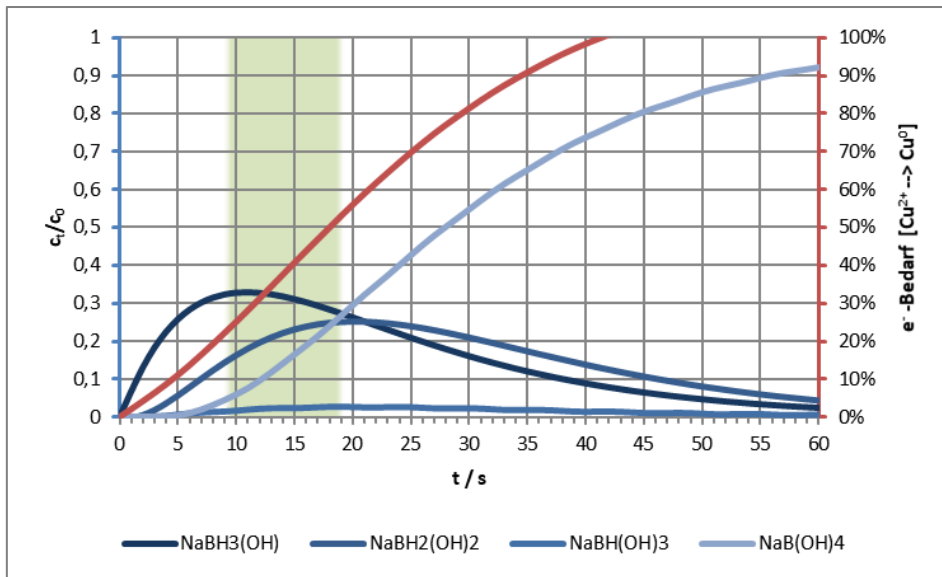


Abbildung 4-63: Verlauf der NaBH<sub>4</sub> Zersetzung bei  $\vartheta = 27 \text{ °C}$  und pH = 7,5. blau) Konzentration der Nebenprodukte in Bezug auf die Anfangskonzentration an NaBH<sub>4</sub>; rot) Freigesetzte Menge an Elektronen in Bezug auf den Bedarf zur Reduktion von Cu<sup>2+</sup> --> Cu<sup>0</sup> bei einem Verhältnis NaBH<sub>4</sub> : Cu<sup>2+</sup> = 0,3 : 1.

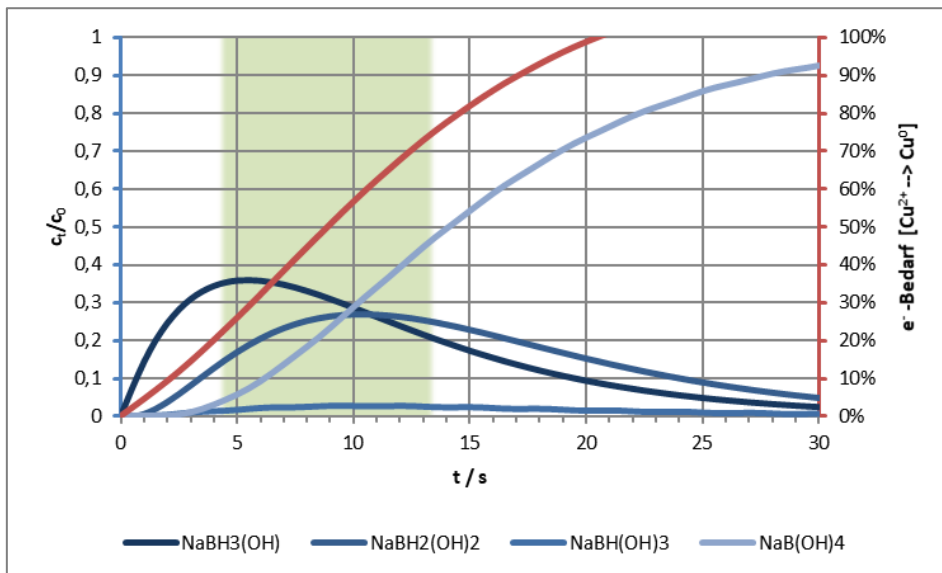


Abbildung 4-64: Verlauf der NaBH<sub>4</sub> Zersetzung bei  $\vartheta = 37 \text{ °C}$  und pH = 7,5. blau) Konzentration der Nebenprodukte in Bezug auf die Anfangskonzentration an NaBH<sub>4</sub>; rot) Freigesetzte Menge an Elektronen in Bezug auf den Bedarf zur Reduktion von Cu<sup>2+</sup> --> Cu<sup>0</sup> bei einem Verhältnis NaBH<sub>4</sub> : Cu<sup>2+</sup> = 0,3 : 1.

Für alle drei aufgetragenen Temperaturen gilt, dass die Nukleationsphase beginnt, wenn 23% - 24% der benötigten Elektronen freigesetzt wurden. Es lässt sich somit vermuten, dass an dieser Stelle die kritische Konzentration überschritten wird. Die Experimente wurden mit einer Cu<sup>2+</sup>-Konzentration von 0,21 mol l<sup>-1</sup> angesetzt. Die kritische Konzentration wäre somit 0,05 mol l<sup>-1</sup> an Cu<sup>0</sup>. Dies ist deutlich höher als es ein Metall mit einer Löslichkeit im ppm Bereich vermuten lässt. Es kann daher vermutet werden, dass die eigentliche Nukleation bereits früher beginnt, die ersten Cluster jedoch zu klein sind, um deren Bildung mit dem verwendeten Aufbau für die UV/VIS-Spektroskopie zu analysieren. Dennoch bleibt die Erkenntnis, dass bei allen drei Temperaturen der Anstieg des Absorbanzspektrums immer dann aufgezeichnet wurde, wenn das Reduktionsmittel theoretische einen bestimmten Teil Elektronen freigesetzt hat.

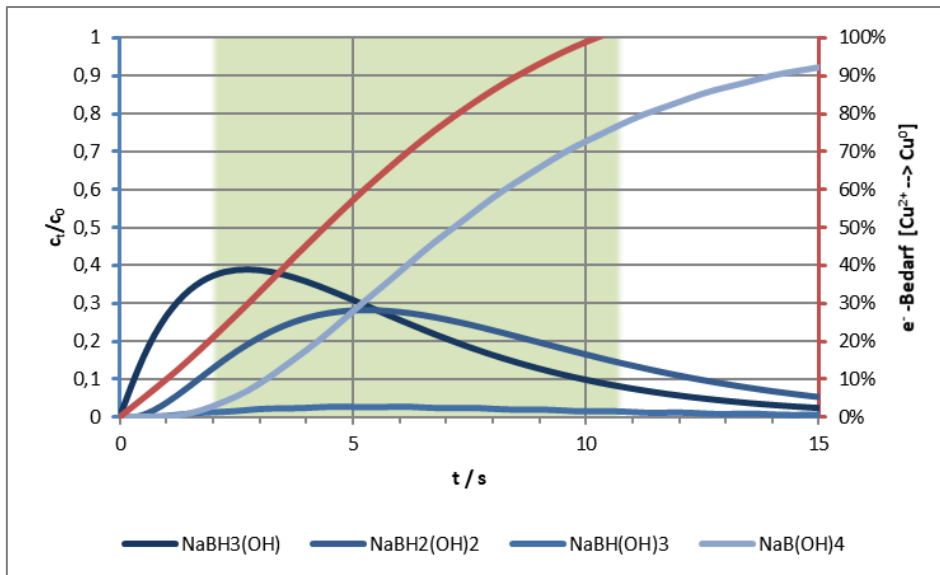


Abbildung 4-65: Verlauf der NaBH<sub>4</sub> Zersetzung bei  $\vartheta = 47\text{ °C}$  und  $\text{pH} = 7,5$ . blau) Konzentration der Nebenprodukte in Bezug auf die Anfangskonzentration an NaBH<sub>4</sub>; rot) Freigesetzte Menge an Elektronen in Bezug auf den Bedarf zur Reduktion von Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>0</sup> bei einem Verhältnis NaBH<sub>4</sub> : Cu<sup>2+</sup> = 0,3 : 1.

Für die Hydrolyse des Reduktionsmittels lässt sich die RGT-Regel gut anwenden. Die Dauer der Zersetzung halbiert bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C. Die Dauer der Nukleationsphase hingegen nimmt während der gleichen Temperaturerhöhung nur marginal ab, sie verschiebt sich nur etwas zu einem früheren Zeitpunkt. Dadurch kommt es dazu, dass bei höherer Temperatur ein größerer Teil der benötigten Elektronen erzeugt werden. Während bei 27 °C und 37 °C die Nukleationsphase abgeschlossen ist noch bevor alle für die Reduktion benötigten Elektronen freigesetzt wurden. Bei 47 °C hingegen ist der Elektronenbedarf theoretische gedeckt, noch bevor die Nukleationsphase beendet ist.

Bei der theoretisch optimalen Temperatur für die Reaktion fallen das Ende der Nukleation und die Befriedigung des Elektronenbedarfs gerade zusammen. Dies ist für die optimale Synthese aus Kapitel 4.4.7 bei 45,98 °C gegeben. Bei dieser Temperatur enden beide Vorgänge nach 10,7 s. Um möglichst kleine Nuklide zu erzeugen, sollte die Temperatur des Reaktors also rasch auf mindestens 46 °C erhitzt werden und diese Temperatur für mindestens 11 s aufrechterhalten werden.

#### 4.4.8.2.3 Auslegung der Kapillare

Da im vorangehenden Kapitel gezeigt werden konnte, dass es sich bei der Synthese der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel um eine schnelle Reaktion handelt, kann ein geeigneter Reaktor gewählt werden. Für solch schnelle Reaktionen bieten sich die Vorteile der Mikrofluidik an. Als Kernstück des Prozesses wurde ein Sandwich-Reaktor gewählt, für dieses Design hat das Fraunhofer IMM zwei Modelle entwickelt. Das erste Modell mit dem Namen „HeiMix“ bietet die Möglichkeit die Eduktströme getrennt voneinander vorzuheizen, bevor diese heiß in einem Mikromischer vereint werden. Das zweite Modell stellt eine beheizte Verweilstrecke dar, ohne temperiertes Mischen.

Beim isolierten Erwärmen des Reduktionsmittelstroms käme es zur Zersetzung des NaBH<sub>4</sub>. Dies führt dazu, dass das Reduktionsmittel nicht mehr seine volle Leistung entfalten kann, sobald es auf die Kupferlösung trifft. Daneben kommt es durch die Zersetzung zusätzlich zur Bildung von gasförmigem H<sub>2</sub>. Dies bewirkt eine Volumenzunahme dieses Stroms, was zu einer höheren Fließgeschwindigkeit führt. Dadurch wird das Mischungsverhältnis am Mischer negativ beeinflusst. Für das vorliegende Reaktionssystem ist es daher von Vorteil die Eduktströme kalt zu mischen und das Reaktionsmedium

anschließend schnell auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu erhitzen. Daher fällt die Wahl des Reaktors auf Modell 2. Die Edukte werden dabei bereits vor dem Eintritt in den Reaktor gemischt und werden beim Betreten wie ein Medium behandelt.

Nach dem Mischen soll das Reaktionsmedium möglichst schnell auf die optimale Reaktionstemperatur von  $> 45,98\text{ °C}$  erhitzt werden. Aufgrund der sehr guten Wärmeleitung wird auf eine Edelstahlkapillare zurückgegriffen, diese kann als  $1/8''$  Kapillare oder mit  $1/16''$  Kapillare in dem Reaktormodul verbaut werden. Um zu entscheiden welche Größe eingesetzt werden soll, wird betrachtet, wie schnell das Reaktionsmedium in den beiden Kapillaren erhitzt werden kann. Ausschlaggebend dafür ist der Innendurchmesser der Kapillare. Gängig für  $1/16''$  Edelstahlkapillare sind hier  $0,5\text{ mm}$  und  $1,0\text{ mm}$ , für  $1/8''$  Kapillaren sind  $2\text{ mm}$  üblich.

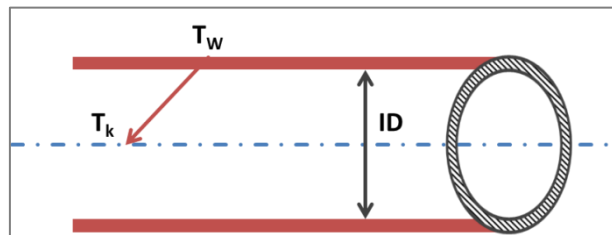


Abbildung 4-66: Schema der Temperaturverhältnisse in einer Kapillare.

Für den überschlagenden Vergleich wird davon ausgegangen, dass der Reaktor und die Kapillare eine konstante Temperatur halten und die Wärmeübertragung der heißen Kapillarewand auf das Fluid der limitierende Faktor beim Erhitzen ist. Wegen des geringen Innendurchmessers sind die Reynoldszahlen für alle betrachteten Strömungsgeschwindigkeiten  $\ll Re_{krit.}$ . Dies reduziert die Betrachtung des Wärmeübergangs weiter auf die reine Wärmeleitung innerhalb des Fluids. Diese wird mittels der 1. Fourier-Gleichung für das vorliegende System wie in Formel 4-12 folgt beschrieben.

Formel 4-12: 1. Fourier-Gleichung für den Wärmestrom  $\dot{Q}$  in Abhängigkeit des Wärmeleitkoeffizienten  $k$ , der Austauschfläche  $A$ , der Temperaturdifferenz  $(T_w - T_k)$  und der Wärmeleitstrecke  $z$ .

$$\dot{Q} = k * A * \frac{(T_w - T_k)}{z}$$

Der Wärmeleitkoeffizient  $k$  für das Reaktionsmedium wird mit dem Koeffizienten von Propanol von  $0,14 \frac{W}{m \cdot K}$  gleichgesetzt. Da diese etwa 70% des Volumens ausmacht. Die Wärmeaustauschfläche  $A$  entspricht der Mantelfläche  $M$  der Kapillare und ist somit definiert nach Formel 4-13. Wobei die Länge dieses Mantels nach Formel 4-14 abhängig ist vom betrachteten Volumensegment. Auch die Wärmeleitstrecke  $z$  ist abhängig vom Innendurchmesser der Kapillare, wie in Formel 4-15 zu sehen.

Formel 4-13: Berechnung der Mantelfläche  $M$  einer Kapillare des Durchmessers  $ID$  und der Länge  $l$ .

$$M = ID * \pi * l$$

Formel 4-14: Berechnung der Länge  $l$  einer Kapillare des Durchmessers  $ID$  und dem Innenvolumen  $V$ .

$$l = \frac{V}{\pi/4 * ID^2}$$

Formel 4-15: Berechnung der Wärmeaustauschfläche  $z$  in Abhängigkeit des Innendurchmessers  $ID$ .

$$z = \frac{ID}{2}$$

Zusammengefasst ist daher die Wärmeleitung eines bestimmten Volumensegments reziprok proportional zum Quadrat des Innendurchmessers der Kapillare.

Formel 4-16: Zusammenhang von Wärmestrom  $\dot{Q}$  und Innendurchmesser  $ID$  einer runden Kapillare.

$$\dot{Q} \propto \frac{1}{ID^2}$$

Der geringerer Leitungsquerschnitt führt also zu einer schnelleren Erwärmung des Mediums. Da jedoch der Durchsatz bei gleicher Verweilzeit in dünneren Kapillaren geringer ist, muss im Detail betrachtet werden welcher Innendurchmesser am praktikabelsten ist.

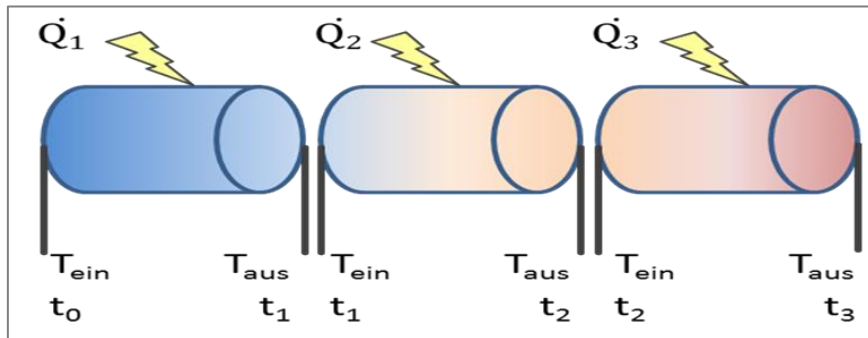


Abbildung 4-67: Schematische Darstellung des Vorgehens beim bestimmen des Temperaturverlaufes im Reaktor.

Ausschlagender Faktor soll dabei sein, ob sich das Reaktionsmedium im Reaktor innerhalb einer Zeit auf 46 °C erwärmen lässt, die vergleichbar zur Induktionszeit  $t_\alpha$  ist. Um dies abschätzen zu können wird eine Berechnung ausgeführt, bei der die Kapillare in einzelne Segmente mit einer Länge von jeweils  $l = 1 \text{ cm}$  aufgeteilt wird. In jedes dieser Segmente wird ein Wärmestrom eingetragen der abhängig ist vom Innendurchmesser und der Eingangstemperatur des Segments. Dadurch wird die Temperatur des Segments erhöht. Diese Temperaturerhöhung wird berechnet durch die eingetragene Wärme innerhalb der Zeit  $t$  und die Wärmekapazität des Mediums.

Formel 4-17: Berechnung der Temperaturerhöhung  $\Delta T$  eines Segments in Abhängigkeit des Wärmestroms  $\dot{Q}$ , der Verweilzeit im Segment  $t$ , des Segmentvolumens  $V$  und dem Wärmekapazität  $C_V$ .

$$\Delta T = \frac{\dot{Q} * t}{V * C_V}$$

Die volumetrische Wärmekapazität wird dabei über die Wärmekapazität der Reinstoffe gemittelt und beträgt  $2,75 \frac{\text{J}}{\text{ml} * \text{K}}$ . Das Volumen, in das die Wärme eingebracht werden soll, ist abhängig vom Innendurchmesser. Die Zeit  $t$  ist abhängig von der Fließgeschwindigkeit durch das Segment. Da Szenarien mit gleichen Verweilzeiten im Reaktor  $\tau$  betrachtet werden, ist auch diese Zeit nach Formel 4-20 vom Innendurchmesser abhängig.

Formel 4-18: Berechnung des Volumenstroms  $\dot{V}$  in Abhängigkeit des Reaktorvolumens  $V_R$  und der mittleren Reaktorverweilzeit  $\tau$ .

$$\dot{V} = \frac{V_R}{\tau}$$

Formel 4-19: Berechnung der Verweilzeit  $t$  in einem Segment in Abhängigkeit des Segmentvolumens  $V$  und des Volumenstroms  $\dot{V}$ .

$$t = \frac{V}{\dot{V}}$$

## Cu-Nanopartikel

Formel 4-20: Berechnung der Verweilzeit  $t$  in einem Segment in Abhängigkeit der Segmentlänge  $l$ , des Innendurchmessers  $ID$ , der mittleren Reaktorverweilzeit  $\tau$  und des Reaktorvolumens  $V_R$ .

$$t = \frac{l * \pi / 4 * ID^2 * \tau}{V_R}$$

Somit kann für jedes Längensegment eine Ausgangstemperatur bestimmt werden und diese Segmente über die gesamte Reaktorlänge von 10 m integriert werden. Graphisch stellt sich dies dar, wie in Abbildung 4-68 exemplarisch für  $ID = 1 \text{ mm}$  und  $T_W = 50 \text{ °C}$  dargestellt.

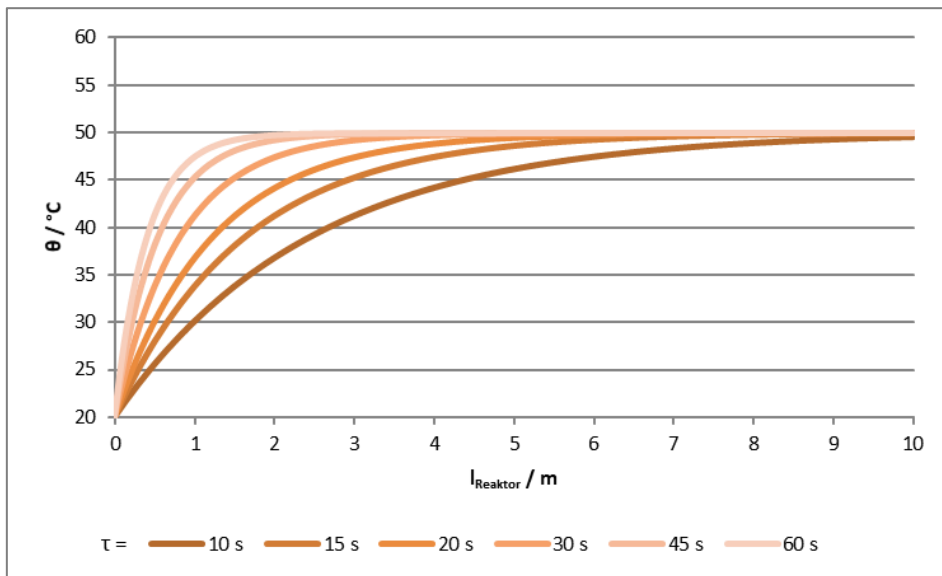


Abbildung 4-68: Temperaturentwicklung der Reaktionsmischung in einem Kapillarreaktor von 10 m Länge, einem Innendurchmesser von 1 mm und einer Reaktortemperatur von 50 °C.

Die Ergebnisse der benötigten Aufheizzeiten  $t_{\text{Heiz}}$  auf 46 °C bei verschiedenen Verweilzeiten  $\tau_{\text{Reaktor}}$ , Reaktortemperaturen und Innendurchmessern  $ID$  werden in Tabelle 4-9 verglichen. Dabei ist hervorzuheben, dass diese Aufheizzeit bei einem gegebenen Innendurchmesser nahezu unabhängig ist von der Fließgeschwindigkeit und damit von der Gesamtverweilzeit  $\tau$ .

Tabelle 4-9: Vergleich der Aufheizzeit  $t_{\text{Heiz}}$  die es benötigt des Reaktionsgemisch in einem Kapillarreaktor auf 46 °C aufzuheizen.

$\tau_{\text{Reaktor}} / \text{s}$	46 °C			50 °C			60 °C		
	ID / mm			ID / mm			ID / mm		
	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0
	$t_{\text{Heiz}} / \text{s}$			$t_{\text{Heiz}} / \text{s}$			$t_{\text{Heiz}} / \text{s}$		
10	4,4	> 10	> 10,0	1,2	4,9	> 10	0,6	2,6	> 10
15	4,3	> 15	> 15,0	1,2	4,9	> 15	0,6	2,6	10,3
20	4,3	17,5	> 20,0	1,2	4,9	19,7	0,6	2,5	10,3
30	4,3	17,5	> 30,0	1,2	4,9	19,6	0,6	2,6	10,3
45	4,2	17,4	> 45,0	1,2	4,9	19,6	0,6	2,5	10,2
60	4,1	17,3	59,9	1,1	4,9	19,6	0,6	2,5	10,2

In Abbildung 4-69 wird die benötigte Aufheizzeit  $t_{\text{Heiz}}$  auf 45,98 °C für die drei Kapillardurchmesser aufgetragen gegen die Temperatur, bei welcher der Reaktor betrieben wird. Ebenfalls aufgetragen ist das Keimbildungsmodell aus Kapitel 4.4.8.2.2. Dadurch zeigt sich, dass es mit einer Kapillare von 2 mm

Innendurchmesser nicht möglich ist, das Reaktionsmedium ausreichend schnell zu erwärmen, um die gewünschte Keimbildungstemperatur zu erreichen. Dadurch erfolgt die Keimbildung bereits bei einer geringeren Temperatur und ist abgeschlossen, bevor das Kupfersalz vollständig zu Monomere umgesetzt wurde, was zu größeren Nukliden führt.

Mit einer Kapillare mit 0,5 mm Innendurchmesser ist die Wärmeübertragung so gut, dass auch bei einer verhältnismäßig geringen Reaktortemperatur von 46 °C die gewünschte Temperatur schnell genug erreicht wird. Bei diesem geringen Durchmesser ist jedoch auch das Reaktorvolumen entsprechend kleiner, was zu einem geringeren Raum-Zeit-Ausbeute führt.

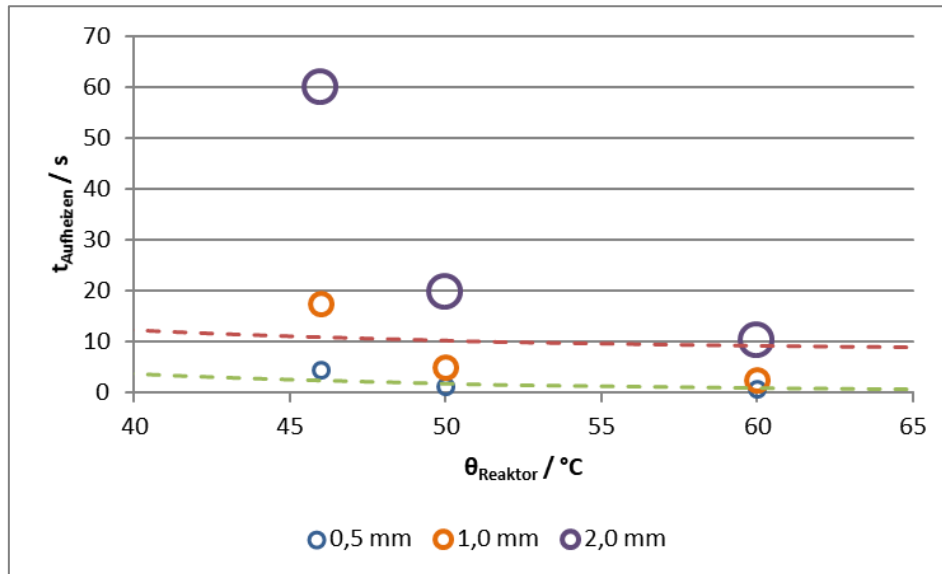


Abbildung 4-69: Aufheizdauer des Reduktionsmediums in Kapillaren verschiedener Größen in Abhängigkeit der Temperatur. Grün) Ende der Induktionsphase  $t_{\alpha}$ ; Rot) Ende der Nukleationsphase  $t_{\omega}$ .

Mit einer 1/16" Kapillare mit 1,0 mm Innendurchmesser lässt sich bei ausreichend hoher Reaktortemperatur die gewünschte Reaktionstemperatur schnelle genug erreichen. Die Dauer der Induktionsphase  $t_{\alpha}$  bei 46 °C beträgt 2,2 s. Bei einer 1 mm Kapillare wird diese Temperatur bei einer Reaktortemperatur von 60 °C innerhalb von 2,6 s erreicht. Bei 0,5 mm wird sie bereits bei 50 °C innerhalb von 1,2 s erreicht.

Die Entscheidung, ob es praktikabler ist die Kapillare mit dem größeren oder kleineren Durchmesser zu wählen hängt davon ab, wie hoch der erreichbare Durchsatz und der Leistungsbedarf der jeweiligen Konfiguration ist. Dazu muss zunächst eine geeignete Verweilzeit und eine zugehörige Flussrate gewählt werden. Die Verweilzeit sollte dabei lange genug sein, um nach dem Aufheizen auf 46 °C noch ausreichend Zeit für die Keimbildung zu bieten. In Abbildung 4-70 ist die Restzeit nach dem Erhitzen  $\tau_{>46\text{ }^\circ\text{C}}$  gegen die Gesamtverweilzeit im Reaktor  $\tau_{\text{Reaktor}}$  aufgetragen. Diese Restzeit sollte länger sein als 11 Sekunden, damit die Keimbildung vollständig im Reaktor ablaufen kann.

## Cu-Nanopartikel

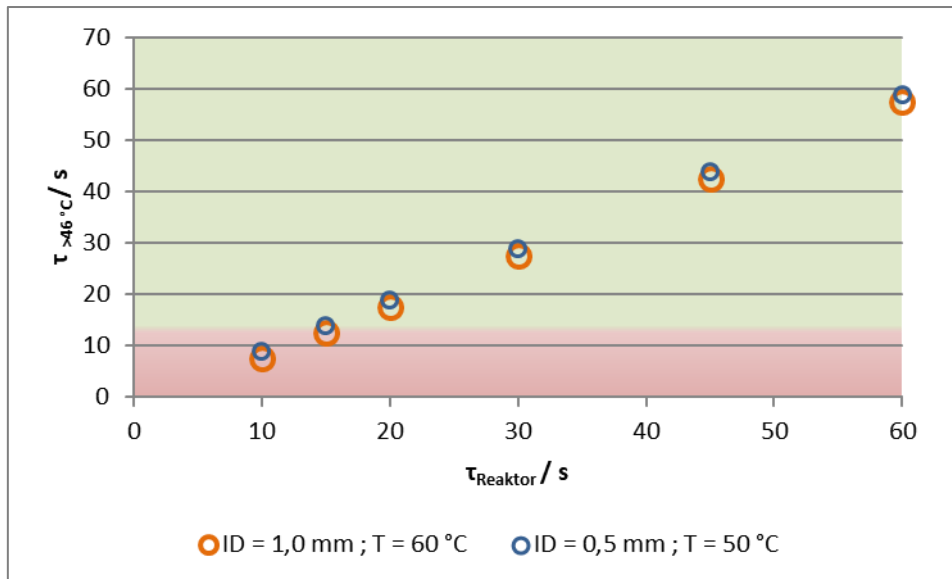


Abbildung 4-70: Verweilzeit in einem Kapillarreaktor oberhalb von 46 °C in Abhängigkeit der Gesamtverweilzeit, des Innendurchmessers des Reaktors und der Reaktortemperatur.

Für beiden Kapillarinne Durchmesser gilt, dass eine Reaktorverweilzeit von 20 Sekunden geeignet ist, um die Reaktion vollständig ablaufen zu lassen. Bereits ab einer Verweilzeit von 15 Sekunden ist es für beide Fälle gegeben, dass der Keimbildung mehr als 11 Sekunden im Reaktor zur Verfügung stehen. Jedoch ist der Zeitpuffer hierbei sehr gering, so dass es bei geringfügigen Temperaturschwankungen zum Unterschreiten der angestrebten Reaktionszeit kommen kann.

Höhere Verweilzeiten bieten mehr Sicherheit, führen jedoch dazu, dass die Raum-Zeit-Ausbeute sinkt und mehr Zeit gegeben ist für ungewolltes Wachstum oder Nebenreaktionen. Außerdem kommt es zur vermehrten Bildung von gasförmigem H<sub>2</sub> sobald das Kupfersalz vollständig abreagiert ist. Dadurch wird das Volumen in der Reaktionskapillare vergrößert und die Flüssigkeit verdrängt. Die Kapillare wird dadurch leergeblasen und es kommt zur Ausbildung einer Gas-Flüssigkeit-Grenzfläche. In der gasgefüllten Kapillare kann es zur Bildung von trockenen Ablagerungen an der Wand kommen, was den Kapillardurchmesser verringert und zu Verstopfung führen kann. Zusätzlich führt die Grenzphase zwischen Gas und Flüssigkeit zu einem Druckanstieg und einem veränderten Fließprofil. Es ist daher vorteilhaft den vollständigen Umsatz des Kupfersalzes möglichst weit nach hinten im Reaktor zu verschieben.

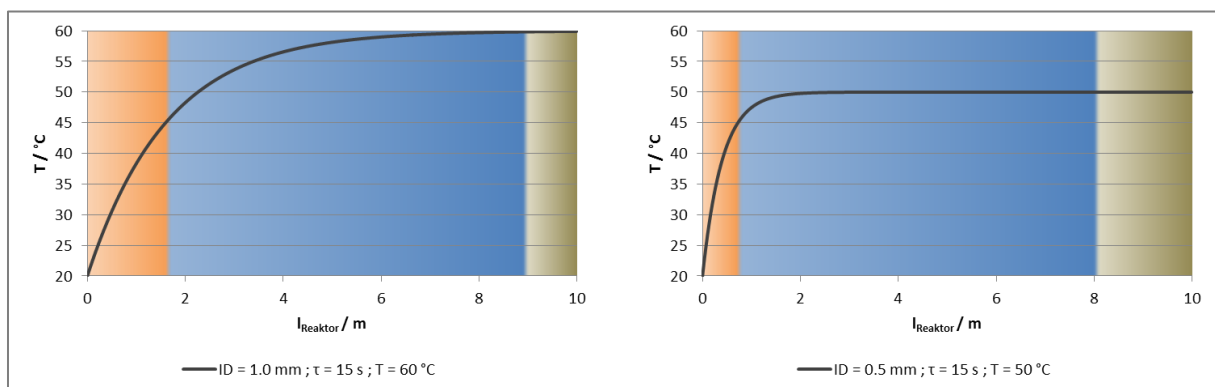


Abbildung 4-71: Reaktorauslastung eines Kapillarreaktors für die L-L-Reduktion bei einer Verweilzeit von 15 s. Orange) Aufheizzone; Blau) Partikelbildung; Grau) Puffer.

Bei einer Verweilzeit von 15 s ist die Reaktorausnutzung für beide Innendurchmesser sehr gut, wie in Abbildung 4-71 veranschaulicht. Jedoch beträgt der Puffer für eine mögliche Nachreaktion nur 10% der Reaktorlänge bei 1 mm und 19% bei 0,5 mm. Dies entspricht in beiden Fällen nur 2 – 3 s. Somit hat die Keimbildung nur einen Puffer von 14% bzw. 26% der theoretisch benötigten Reaktionszeit. Es muss geprüft werden ob dies ausreicht, um Schwankungen im Prozess abzufangen zu können.

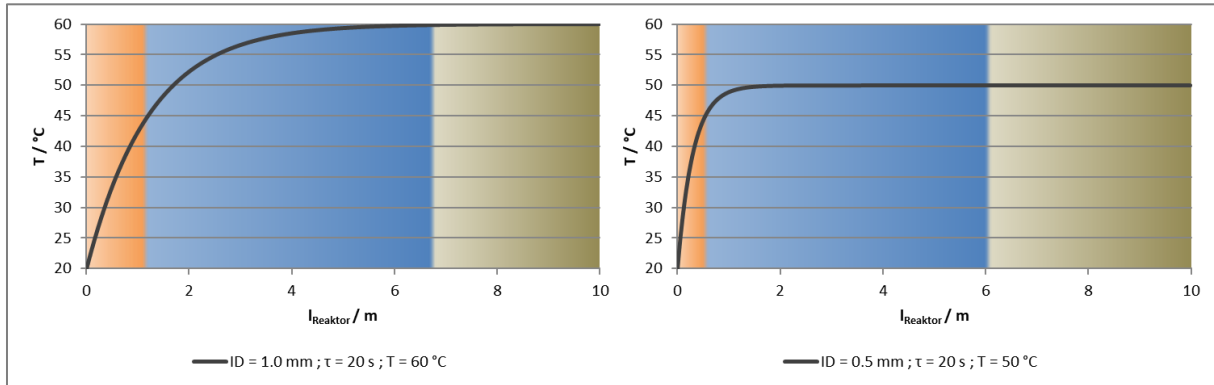


Abbildung 4-72: Reaktorauslastung eines Kapillarreaktors für die L-L-Reduktion bei einer Verweilzeit von 20 s. (Orange) Aufheizzone; (Blau) Partikelbildung; (Grau) Puffer.

In Abbildung 4-72 ist die Reaktorausnutzung für die beiden Innendurchmesser bei einer Verweilzeit von 20 s aufgetragen. Hierbei zeigt sich nur ein geringfügiger Unterschied zwischen den beiden Kapillaren. Beim größeren Innendurchmesser von 1 mm werden 13% der Reaktorlänge zum Aufheizen des Reaktionsmediums verwendet, weitere 55% des Reaktors dienen der anschließenden Reaktion, so dass ein Drittel der Reaktorlänge als Nachreaktionszone dient. Bei der dünneren ID = 0,5 mm Kapillare reduziert sich die Aufheizzone auf 6% der Reaktorlänge und die Nachreaktionszone verlängert sich auf 39% der vorhandenen 10 m. Der Zeitpuffer beträgt mit 6,6 s und 7,9 s 60% und 71% der theoretischen Reaktionszeit und wird somit als ausreichend angesehen. Nach diesem Kriterium wird eine Verweilzeit von 20 s als am zielführendsten herausgedeutet. Diese ist mit beiden möglichen Innendurchmessern einsetzbar.

Das nächste Kriterium bei der Wahl des Reaktorinnendurchmessers stellt die benötigte Leistung dar. Diese setzt sich zusammen aus dem Wärmebedarf des Reaktors und der Pumpenleistung zum Fördern des Reaktionsmediums.

Die Heizleistung die in den Reaktor einfließen muss ist abhängig von der Temperatur des Reaktors und dem Volumenstrom des aufgeheizten Reaktionsmediums. Wird der Reaktor wie unter Abbildung 4-67 beschrieben in Segmente aufgeteilt, in welchen sich die Temperatur durch einen Wärmestrom erhöht, stellt das Integral dieser Wärmeströme über die Reaktorlänge den Heizleistungsbedarf des Reaktors dar.

Formel 4-21: Leistung zum Heizen des Reaktors  $P_{Heiz}$  in Abhängigkeit der Wärmeströme  $\dot{Q}$  in die Teilsegmente des Reaktors.

$$P_{Heiz} = \sum_0^{1000} \dot{Q}_{n_{segment}}$$

Hinzu kommt der Wärmeverlust des Reaktors über die Außenwände. Die geometrischen Abmessungen der Sandwichplatten aus Aluminium betragen:

$$a = 0,2 \text{ m} ; b = 0,15 \text{ m} ; c = 0,05 \text{ m}$$

## Cu-Nanopartikel

Formel 4-22: Oberfläche des Reaktors.

$$O = 2 * (ab + ac + bc)$$

Der Reaktor wird isoliert durch Vermiculitplatten mit einer Stärke von  $d = 0,03 \text{ m}$ . Der Wärmeverlust wird angenommen als reine Wärmeleitung durch die Isolation und berechnet sich analog zu Formel 4-12. Mit dem Unterschied, dass hier als Austauschfläche die Oberfläche des Reaktors dient und als Wärmeleitstrecke die Stärke der Vermiculitplatten.

Formel 4-23: Berechnung des Wärmeverlust durch Wärmeleitung.

$$P_{\text{Verlust}} = \dot{Q}_{\text{Verlust}} = k * O * \frac{(T_W - T_K)}{d}$$

Neben dem Energieeintrag durch Wärme muss auch der Energiebedarf der Pumpen betrachtet werden. Diese berechnet sich über die benötigte Förderleistung, welche abhängig ist von den zu überwindenden Drücken. Zu beachten ist der Druck, der durch Rohrreibung in der Kapillare verursacht wird, der sogenannte Rohrleitungsdruckverlust. Dieser berechnet sich in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit  $v$ .

Formel 4-24: Berechnung des Rohrleitungsdruckverlusts  $\Delta p$  in Abhängigkeit des Viskosität  $\nu$ , der Dichte  $\rho$ , des Rohrwiderstands  $\lambda$ , der Länge  $l$  und dem Innendurchmesser  $ID$ .

$$\Delta p_{\text{Rohr}} = \frac{v^2 * \rho}{2} * \left( \lambda * \frac{l}{ID} + \sum \zeta \right)$$

Dieser Druck setzt sich zusammen aus zwei Anteilen. Der erste Teil ist bedingt durch die Reibung der strömenden Flüssigkeit an der Rohrwandung. Neben der Länge  $l$  der Kapillare und deren Innendurchmesser spielt hier die Rohrwiderstandszahl  $\lambda$  eine wichtige Rolle. Für laminare Strömungen, wie sie in diesem Fall vorliegen, berechnet sie sich nach Formel 4-25, abgeleitet aus dem Gesetz von Hagen-Poiseuille.

Formel 4-25: Berechnung des Rohrwiderstandsbeiwerts  $\lambda$ .

$$\lambda = \frac{64}{Re}$$

Den zweiten Anteil am Druckverlust in der Kapillare tragen sogenannte Formstücke. Durch das Wickeln der Kapillare um den Kernblock aus Aluminium entsteht eine Krümmung am Wendepunkt mit einem Krümmungswinkel von  $\alpha = 180^\circ$ . Der Druckverlust dieser Krümmung berechnet sich nach Formel 4-26. Die Anzahl der Wicklungen beträgt dabei  $n_{\text{Krümmung}} = 58$  und die Druckverlustzahl  $\zeta_{90^\circ}$  wird der Literatur entnommen. [62]

Formel 4-26: Berechnung Druckverlusts durch Krümmer.

$$\sum \zeta = n_{\text{Krümmung}} * \frac{\alpha}{90^\circ} * \zeta_{90^\circ}$$
$$\zeta_{90^\circ} = f\left(\frac{r_{\text{Krümmung}}}{ID}\right)$$

Neben dem Druckverlust durch Rohrreibung ist auch der Verlust durch Einbauten zu beachten. Im Aufbau für den Reaktor müssen zwei Einbauten beachtet werden, die besonders zum Druckaufbau in der Anlage beitragen. Für einen konstanten Förderstrom werden direkt hinter die Pumpen Rückdruckregler eingebaut. Diese bieten einen konstanten Rückdruck von  $\Delta p_{\text{BPR}} = 52 \text{ bar}$ . Die

## Cu-Nanopartikel

zweite signifikante Armatur ist der verwendete Mischer. Dieser weist einen Druck auf, der abhängig ist vom Quadrat des Volumenstroms. [63]

$$\Delta p_{CPMM-R300} \propto \dot{V}^2$$

Die Förderleistung der Pumpen kann über die Summe dieser Druckverluste und dem vorliegenden Volumenstrom nach Formel 4-27 berechnet werden. Der Leistungsbedarf der Pumpen bezieht sich auf den Wirkungsgrad mit ein, der für diese kleinen Pumpen mit  $\eta_{Wirk} = 0,6$  abgeschätzt wird. [62]

*Formel 4-27: Berechnung der Förderleistung durch den Kapillarreaktor.*

$$P_{Fördern} = \dot{V} * (\Delta p_{Rohr} + \Delta p_{BPR} + \Delta p_{CPMM-R300})$$

*Formel 4-28: Berechnung der Pumpenleistung aus der Förderleistung.*

$$P_{Pumpen} = \frac{P_{Fördern}}{\eta_{Wirk}}$$

Aus den drei Anteil, der Heizleistung, der Verlustleistung und der Pumpenleistung, ergibt sich der Gesamtleistungsbedarf des Reaktors bei der jeweiligen Konfiguration.

$$P_{Reaktor} = P_{Heiz} + P_{Verlust} + P_{Pumpen}$$

Für den Vergleich der beiden Kapillarinne Durchmesser ist jedoch nicht nur die Arbeit pro Zeiteinheit relevant, sondern auch der Durchsatz. Daher wird aus der Gesamtleistung über den Massenstrom der spezifische Energiebedarf berechnet.

$$q = \frac{P_{Reaktor}}{\dot{m}}$$

*Tabelle 4-10: Vergleich der benötigten Leistung und des spezifischen Energiebedarfs für Kapillarreaktoren mit unterschiedlichen Innendurchmesser und unterschiedlicher Verweilzeit.*

ID	mm	1,0		0,5	
		15	20	15	20
$\tau$	s				
$\dot{V}$	ml min <sup>-1</sup>	31,4	23,6	7,9	5,9
$\dot{m}_{Cu^0}$	g h <sup>-1</sup>	36,1	27,0	9,0	6,8
$\Delta p_{Rohr}$	bar	4,7	3,5	18,8	14,1
$\Delta p_{CPMM-R300}$	bar	4,5	3,3	0,9	0,6
$\Delta p_{BPR}$	bar	52	52	52	52
$P_{Pumpen}$	W	5,3	3,9	1,6	1,1
$P_{Heiz}$	W	57,4	43,1	10,8	8,1
$P_{Verlust}$	W	8,9	8,9	6,7	6,7
$P_{Reaktor}$	W	71,6	55,8	19,0	15,8
$q_{Lsg}$	kJ kg <sup>-1</sup>	157,3	163,5	166,9	185,4
$q_{Cu}$	kJ kg <sub>Cu</sub> <sup>-1</sup>	7'147,8	7'432,5	7'586,7	8'428,8

In Tabelle 4-10 sind die Ergebnisse für die beiden Kapillarinne Durchmesser aufgetragen. Zu bemerken ist, dass der Rohrleitungsdruckverlust in der dünneren Kapillare zwar deutlich höher ist, dies jedoch gegenüber dem Druck des Rückdruckreglers nahezu vernachlässigt werden kann. Insgesamt spielt die Leistung zum Fördern des Reaktionsmediums nur eine untergeordnete Rolle. Den Hauptanteil stellt die benötigte elektrische Leistung zum temperieren des Reaktors dar. Für die dünnere Kapillare beträgt dabei die Leistungen zum Erwärmen des Mediums etwa die Hälfte des Gesamtbedarfs. Für die große Kapillare beträgt der Anteil etwa 80%. Der Wärmeverlust des Reaktors nach außen ist für beide Kapillaren ungefähr gleich groß. Im Vergleich der eingebrachten Leistungen benötigt ein Reaktor mit einer 1 mm Kapillare bei gleicher Verweilzeit 3,5 bis 3,75 Mal mehr Leistung als mit einer 0,5 mm Kapillare. Dies liegt nicht nur an dem größeren Innenvolumen des Reaktors, sondern auch an der um 10 °C höher gewählten Temperatur.

Wird jedoch der Massenstrom durch den Reaktor mit in die Betrachtung einbezogen zeigt sich, dass der Energiebedarf pro Masseneinheit an Produkt für die größere Kapillare geringer ausfällt. Dies gilt nicht nur für beide Verweilzeiten individuell, sondern für das betrachtete System generell. Der ausschlaggebende Faktor hierfür ist der Wärmeverlust pro Produktmasse. Dieser liegt für die 0,5 mm Kapillare drei Mal höher als für 1 mm Innendurchmesser bei gleicher Verweilzeit. Der Wärmeverlust des Reaktors ist die einzige Leistung, die unabhängig ist vom Produktstrom. Daher wirkt sich hier ein höherer Volumenstrom direkt umgekehrt linear auf den Energiebedarf pro Produktmasse aus. Damit zeigt sich, dass 1 mm Innendurchmesser Cu-Nanopartikel Energieeffizienter und schneller produzieren können als 0,5 mm. Für den Reaktor wird daher eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von 1 mm gewählt.

Das beste Ergebnis in Bezug auf den spezifischen Energiebedarf zeigt eine 1 mm Kapillare bei einer Verweilzeit von 15 s, dicht gefolgt von 1 mm und einer Verweilzeit von 20 s. Zusätzlich ist bei der geringeren Verweilzeit die Zeitausbeute um 1/3 höher. Jedoch muss in Betracht gezogen werden, dass der Prozess bei dieser Verweilzeit deutlich weniger Reaktorvolumen als Puffer für Schwankungen zur Verfügung hat, wie bereits in Abbildung 4-71 zu sehen.

Im realen Betrieb ist sowohl mit Schwankung der Temperatur als auch mit einem Verringern des Kapillardurchmessers durch Ablagerungen zu rechnen. Dies liegt daran das Temperaturregelungen technisch bedingten Schwankungen unterliegen und die Temperaturmessung nur lokal stattfindet. Außerdem besteht in durchströmten Rohren oft die Gefahr von Fouling, besonders wenn der Strom laminar und die Diffusionswege kurz sind. Im vorliegenden Fall ist besonders mit Partikelfouling oder der Ablagerung von Kupferoxid zu rechnen. Daher ist es erstrebenswert eine größeren Puffer für die Reaktionszeit einzuplanen, der solche Schwankungen abfangen kann.

Mit den Berechnungen dieses Kapitels kann der mikrofluidische Reaktor ausgelegt werden. Als Reaktortemperatur werden 60 °C festgelegt, um ein schnelles Aufheizen auf die gewünschte Nukleationstemperatur zu erreichen. Als Reaktionskapillare wird eine 1/16“ Edelstahlkapillare verwendet mit einem Innendurchmesser von 1 mm. Dadurch ist schnelle Wärmeleitung bei ausgewogenem Durchsatz möglich. Die Verweilzeit im Reaktor wird auf 20 s festgelegt da dies einen ausreichend stabilen Prozess ermöglicht. Dies führt zu einer Gesamtflussrate von 23,6 ml/min was 1,42 L/h entspricht.

#### **4.4.8.3 Anlagenauslegung**

Neben dem Reaktor und dem Mischer als Herzstück der Flow Miniplant gilt es noch das weitere Equipment auszuwählen, welches in der Anlage zum Einsatz kommt. Zu den Aufgaben, die neben der Reaktion zu bewerkstelligen sind, gehören das Mischen der  $\text{Cu}^{2+}$ -Emulsion, das Fördern des Reaktionsmediums, die Analytik nach der Synthese, die Separation des Produkts und die weitere Aufarbeitung.

##### **4.4.8.3.1 Reaktorbetrieb**

Nachdem festgelegt wurde wie der Reaktor betrieben werden soll, gilt es den Rest der Anlage passend zu diesem zusammenzustellen. Um einen Überblick zu erhalten über die benötigten Instrumente und Messstellen. Die Betrachtung erfolgt ausgehend vom Reaktor.

Um den Mikroreaktor auf Reaktionstemperatur aufzuheizen und die Temperatur zu halten wird eine Heizquelle benötigt. Im vorliegenden Fall sollen zwei 400 W Heizpatronen verwendet werden, um die benötigte Leistung in den Reaktor einzubringen. Damit ist es theoretisch möglich den Reaktor innerhalb von 3 Minuten auf die Reaktionstemperatur zu beheizen. Auch die Gewährleistung der benötigten Heizleistung während des Betriebes ist ausreichend erfüllt.

Zum Messen der Reaktortemperatur werden Thermoelemente Typ K verwendet. Zwei dieser Temperaturfühler werden in der Nähe der Heizpatronen in die Nut für die Kapillare gelegt. Sie dienen als Messstelle für die Regelung der Reaktorheizung. Zum Regeln der Temperatur kommen PID-Regler Typ UR3274U6 der Firma Wachendorff zum Einsatz. Die Universalregler werden direkt an 230 V Netzspannung angeschlossen und versorgen die Heizpatronen über ein internes Relais. Die Einstellung der Sollwerte erfolgt entweder über Tasten direkt am Regler oder über die Ansteuerung mittels RS485 Anschluss. Verwendet werden die Regler mit einem PID-Verhalten, da dieses am besten anspricht auf Regelstrecken n-Ordnung, wie sie hier vorliegt. Die Einstellung der Regelparameter wird dem Autotuning des Reglers überlassen.

Vier dieser Regler werden in einem Metallgehäuse verbaut sie dienen als Temperaturregelstation. An zwei der Regler werden die beiden Heizpatronen und die zugehörigen Thermoelemente angeschlossen. An die anderen beiden werden zwei zusätzliche Thermoelemente angeschlossen, die sich zwischen den beiden Heizpatronen befinden. So kann die Temperatur im gesamten Reaktor überwacht werden.

##### **4.4.8.3.2 Mischer**

Noch vor dem Reaktor sollen die beiden Eduktströme vermengt werden. Da die Reaktion bereits bei Raumtemperatur innerhalb von Sekunden startet und vollständig abläuft, ist ein schnelles Mischen entscheidend. Hier bietet die Mikrofluidik den Vorteil des schnellen Vereinens der  $\text{Cu}^{2+}$ -Emulsion und des Reduktionsmittelstroms durch den Einsatz eines Mikromischers. Als mögliche Modelle kommen eine Interdigitalmischer, eine Raupenmischer und ein T-Mischer in Betracht. Wobei letzter die einfachste Bauart darstellt, wegen der vorliegenden laminaren Strömung kommt hier hauptsächlich Diffusion zum Durchmischen bei. Er wird als einfachste Lösung herangezogen, wenn die anderen Mischerarten Nachteile wie hohen Druckverlust oder Verstopfungen aufweisen. Der Vorteil ist der geringe Druckverlust von nur 0,17 bar bei der gewünschten Strömung.

Beim Raupenmischer sorgt ein gefrästes Relief dafür, dass es zur Rezirkulation des Mischmediums kommt. Dies führt zu chaotischem Mischverhalten. Bei geringen Reynolds-Zahlen kann es auch zur Ausbildung einer multilaminaren Strömung kommen, wodurch sich das Mischverhalten zu einer Art

Diffusion in dünnen Schichten ändert, wie sie in Split-&-Recombine Mischern vorliegt. Für die vorgesehene Flussrate von 1,4 l/h wird nach dem Katalog des IMM eine Kanalbreite von 300 µm für das Raupenrelief empfohlen. [63] Dadurch ergibt sich ein Druckverlust von etwa 1,8 bar über den Mischer.

Der Interdigitalmischer beruht ebenfalls auf der Ausbildung einer multilaminaren Strömung, wobei dabei durch die Mischmatrix des Inlays gewährleistet wird, dass die Lamellen alternierend aus den beiden Eduktströmen zusammengesetzt sind. Zusätzlich kommt es im Auslauf des Mixers zur Fokussierung, was die Schichtdicke der Lamellen und damit den Diffusionsweg weiter erniedrigt. Der Druckverlust über das Inlay des SIMM liegt in der gleichen Größenordnung wie der Raupenmischer, bei etwa 1,5 bar.

Ein wichtiges Argument bei der Wahl des Mixers ist bei dem vorliegenden System die Gefahr, dass es bei lokalen Wasserüberschüssen zu Bildung von festem Schaum kommt, wie in Kapitel 4.4.4.1 beschrieben. Obwohl der Interdigitalmischer schon bei geringen Volumenströmen sehr gute Mischergebnisse erzielt, besteht bei ihm die Gefahr, dass einzelne Kanäle durch diesen Schaum verstopfen. Für diesen Aufbau wird somit ein Raupenmischer mit einer Kanalbreite von 300 µm gewählt. Dieser ist bei der vorliegenden Reynoldszahl von  $Re \approx 650$  sehr gut geeignet, da die advective Strömung den Großteil der Mischleistung ausmacht.

#### **4.4.8.3.3 Downstream Processing**

Um die erzeugten Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel weiterverarbeiten zu können, müssen sie vom Reaktionsmedium getrennt werden. Nach der entwickelten Synthese soll dies mittels Fällung erfolgen. Auf Grund der geringen Masse neigen Nanopartikel der erzeugten Größe nicht von allein dazu sich niederzuschlagen. Auch bei Zentrifugation bleiben sie dispergiert. Um die Partikel dennoch abtrennen zu können ist es notwendig sie zur Bildung größerer Agglomerate anzuregen. Im entwickelten Prozess wird dies erreicht, indem dem Reaktionsmedium zunächst ein noch polareres Lösemittel zugegeben wird. Da für eine sinnvolle Trennung die gesamte Flüssigphase einphasig vorliegen sollte, wird hierfür nicht Wasser verwendet. Dieses würde mit dem Amin wieder gelartige Strukturen ausbilden. Methanol hingegen ist mit Octylamin, Propan und Wasser mischbar. Diese Erhöhung der Polarität allein reicht jedoch noch nicht aus, um die Partikel zum Ausfallen anzuregen. Es muss ebenfalls ein Ligandenaustausch stattfinden. Ölsäure ist in der Lage das langkettige Amin an der Oberfläche der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel zu ergänzen. Durch den längeren hydrophoben Anteil des Moleküls kann Ölsäure die Partikel in polaren Medien nicht ausreichend stabilisieren. Es kommt zu Bildung von Agglomeraten, die sie durch Zentrifugation abtrennen lassen.

Für eine ausreichende Belegung der Partikel mit Ölsäure wird diese in der gleichen Masse zudosiert, wie Cu<sup>0</sup> vorhanden ist. Methanol wird in einer Menge zugegeben, die 1/3 des Volumens der Produktdispersion entspricht. Die Reihenfolge der Zugabe der beiden Komponenten ist nicht relevant. Da sich Ölsäure gut in Methanol löst, können beide Stoffe zusammen als Antisolvent-Mischung angesetzt werden.

#### **4.4.8.3.4 Eduktvorlage**

Die Ströme, die in den Prozess einfließen, müssen in mehreren Behältern in ausreichend großem Vorrat vorgelegt werden. Das Herstellen der Emulsion aus 2-Propanol, Amin und Kupferlösung ist ein Prozessschritt, der nicht von der Mischgeschwindigkeit abhängig ist. Daher wird dies nicht in einem Mikromischer durchgeführt, sondern die Emulsion wird in einem Vorlagebehälter angerührt. So kann vermieden werden, dass es in einem Mischer zu lokalen Wasserüberschüssen kommt. Dies würde zum

Verstopfen eines Mikrokanals beitragen. Obwohl das Risiko der lokalen Bildung fester Bestandteile in einem größeren Volumen deutlich geringer ist, muss beim Ansetzen der Emulsion die Reihenfolge des Rezepts eingehalten werden. Im besten Fall werden die wässrige Kupferlösung und die Propanol-Amin-Lösung getrennt voneinander angesetzt und anschließend zusammengeführt. Dies bedingt jedoch, dass ein weiterer Ansatzbehälter zur Verfügung steht.

Alle Vorlagebehälter werden mit Stickstoff durchspült. Dadurch soll gewährleistet werden, dass bereits die Eduktströme möglichst Sauerstofffrei sind. So wird vermieden, dass das Reduktionsmittel mit dem Sauerstoff reagiert. Außerdem sind die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel wie in 4.4.3.1 gezeigt sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und sollten inert gelagert werden.

Alternativ besteht für Flow Chemistry Systeme die Möglichkeit die Eduktströme mittels Vakuumentgaser von Sauerstoff zu befreien. Bei diesem fließen die Medien durch Membrankapillaren, die in einer Kammer unter Vakuum verbaut sind. Dadurch können die in der Flüssigkeit gelösten Gase durch die Membran diffundieren und der Strom somit entgast werden. Für diese Arbeit wurde ein Entgaser von VWR Typ L-7614 auf seine Leistung bei der Entgasung getestet.

In Abbildung 4-73 kann abgelesen werden, dass es der Entgaser nur bei geringen Flussraten schafft den Sauerstoff so stark zu reduzieren wie ein begasen mit Stickstoff. Schon bei einem Volumenstrom von nur 4 ml/min bleibt mit 50% etwa doppelt so viel Sauerstoff in Lösung wie durch 15-minütiges Begasen. Da bei der entwickelten Anlage die Flussrate des Hauptstroms deutlich höher ist, als die getesteten Werte, ist davon auszugehen, dass der Sauerstoffgehalt nach dem Entgaser noch höher liegen wird. Daher wird hier dieser Typ Entgaser als nicht praktikabel angesehen. Die Eduktbehälter werden daher mit Stickstoff durchspült.

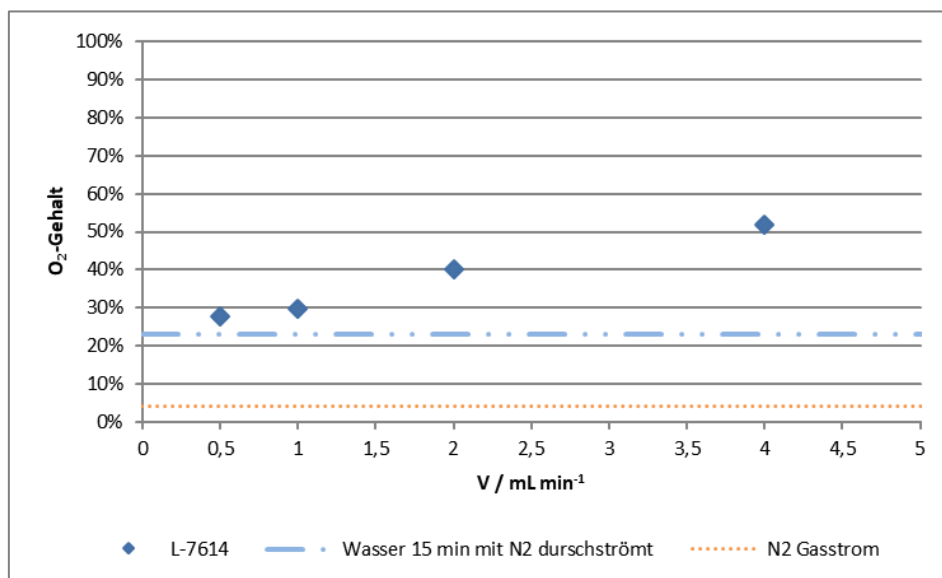


Abbildung 4-73: Sauerstoffgehalt in einer Lösung nach verschiedenen Inertisierungen.

Wird das fertige Produkt ebenfalls in einem Behälter gesammelt, so muss dieser auch mit Stickstoff überspült werden. Alternativ kann das Produkt auch direkt in Zentrifugenröhrchen abgefüllt werden. Auch diese sollten beim Befüllen inertisiert werden.

#### 4.4.8.3.5 Prozessperipherie

Der geforderte Volumenstrom der Edukte kann prinzipiell von einer Vielzahl von Pumpen im Labormaßstab gewährleistet werden. Jedoch erzeugen der Mischer und die Kapillare einen Rückdruck von 7 bar, der durch das Zusetzen der Bauteile noch weiter steigen kann. Diesen Druckbereich können typische Laborspritzenpumpen und kleine Peristaltikpumpen nicht mehr bereitstellen. Daher wird auf Kolbenpumpen der Firma Knauer zurückgegriffen. Das Modell P4.1 mit einem Edelstahlpumpenkopf arbeitet mit einem Druck bis 350 bar. Das ist ausreichend, um auch bei kleineren Verstopfungen noch einen Volumenstrom durch die Kapillare zu fördern. Der Pumpenkopf ist in mehreren Ausführungen verfügbar. Mit 10 ml/min und 50 ml/min können alle benötigten Förderströme abgedeckt werden.

Insgesamt werden für das Verfahren drei Pumpen benötigt. Darunter zwei mit einem Pumpenkopf für 10 ml/min und eine mit einem Pumpenkopf für 50 ml/min. Die zu fördernden Ströme berechnen sich aus der in Kapitel 4.4.8.2.2 ermittelten Gesamtverweilzeit zu Tabelle 4-11.

Tabelle 4-11: Förderströme der Edukte in den Prozess zur L-L-Reduktion von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln.

Pumpe #	Bezeichnung	Volumenstrom ml min <sup>-1</sup>	Pumpenkopf ml min <sup>-1</sup>
P1	Cu-Emulsion	23,23	50
P2	Reduktionsmittel	0,335	10
P3	Antisolvent	7,568	10

Da die kupferhaltige Emulsion bereits vor der Reaktion angesetzt wird, muss gewährleistet werden, dass diese homogen von der Pumpe angesaugt wird. Es handelt sich bei Raumtemperatur nicht um eine stabile Dispersion, daher muss diese permanent gerührt werden, um die Gleichverteilung zu gewährleisten. Hierzu wird ein Rührplatte mit Magnetrührfisch gewählt. Es wird ein Magnetrührfisch mit einer Länge von 80 mm verwendet. Nach Formel 4-29 kommt es damit ab einer Drehzahl  $n = 250$  U/min zur Ausbildung von Turbulenz.

Formel 4-29: Berechnung der Reynoldszahl  $Re$  in Rührbehältern in Abhängigkeit der Drehzahl  $n$ , des Rührerdurchmessers  $d_R$ , der Dichte  $\rho$  und der Viskosität  $\eta$ .

$$Re_R = \frac{n * d_R^2 * \rho}{\eta}$$

$$Re_{R,krit} > 10'000$$

#### 4.4.8.3.6 Inline-Analytik

Neben der Regelung der Reaktortemperatur als wichtigste Prozessgröße wird auch die Qualität des Produkts direkt analysiert. Dazu wird der Oberflächenplasmon der Partikel ausgenutzt der im UV/VIS--Spektrum zu erkennen ist. Hinter den Reaktor wird eine optische Durchflusszelle installiert, durch welche das Medium senkrecht zu zwei Lichtwellenleitern fließt. Als Lichtquelle dient eine weiße LED. Da es im Reaktor zur Gasbildung kommen kann und die durchströmenden Gasblasen das Spektrum stark verzerren, werden die Spektren nicht mit einer hohen Zeitauflösung aufgenommen. Stattdessen wird eine größere Anzahl an Spektren gemittelt. Ausschlaggebend für die eine Qualitätsaussage ist

daher nur die Form des Spektrums. Zeigt sich der typische Peak des Oberflächenplasmon, kann davon ausgegangen werden, dass Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel im Reaktor entstanden sind.

#### 4.4.8.3.7 Produktgewinnung

Die Separation des fertigen Produkts erfolgt in einer Tischzentrifuge der Firma Heraeus Typ Labofuge 400R. Hierin können gleichzeitig vier Röhrchen à 50 ml behandelt werden. Eine Zentrifugationszeit von 3 min bei einer Beschleunigung von 4500 rcf führt zu einer sehr guten Trennung von festem Produkt und Überstand.

Die weitere Bearbeitung erfolgt in einer Glovebox. Hierin wird der Überstand abgegossen. Zum Waschen werden die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel nochmals in Methanol aufgeschüttelt und anschließend wieder abzentrifugiert. Dieser Waschschrift soll sowohl überschüssiges Tensid entfernen als auch anorganische Nebenprodukte lösen. Das erdig-feuchte Produkt wird entweder aus dem Zentrifugenröhrchen geschabt und kann getrocknet werden oder es kann in organischen Lösemitteln wie Hexan, Toluol oder ODE redispersiert werden.

Beim Trocknen im Ofen empfiehlt sich eine Vortrocknung unter Vakuum z.B. in der Schleuse der Glovebox oder in einem Exsikkator. Soll Cu<sup>0</sup> in Pulverform gewonnen werden, ist ein Vakuumofen vorzuziehen oder der verwendete Ofen muss mit Inertgas geflutet werden. Sonst kann es in der Aufheizphase zur Oxidation des Produkts kommen. Noch vorhandenes Amin kann in diesem Fall die Kupferpartikel korrodieren, die dann gelöst in der Restfeuchte vorliegen. Beim weiteren Erhitzen und Zersetzen der organischen Komponenten wächst dieses Kupfer dann auf die vorhandenen Partikel auf.

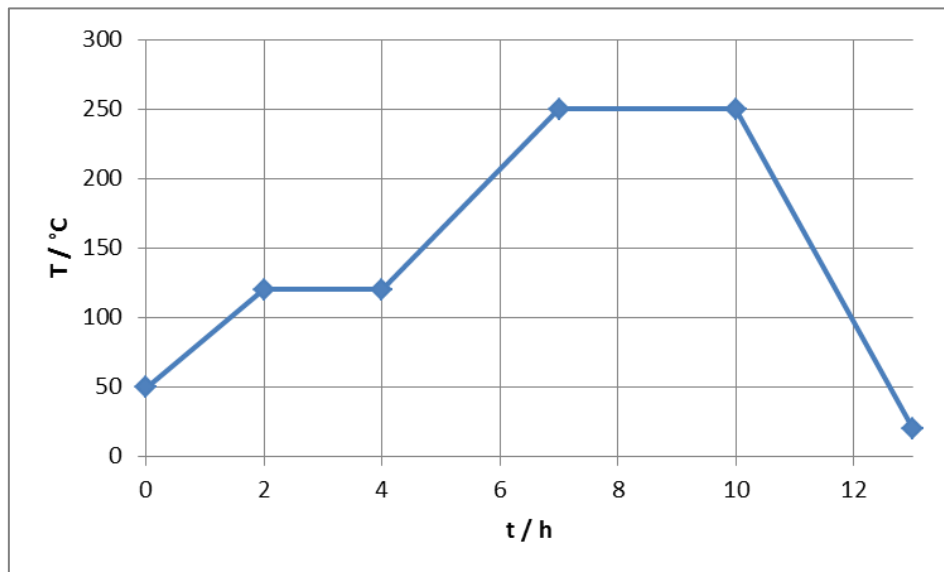


Abbildung 4-74: Temperaturprogramm zur Trocknung der Cu-Nanopartikel.

Das Temperaturprogramm für die Trocknung der Cu Partikel gestaltet sich wie folgt. Der Ofen wird vor dem Einbringen des Produkts bereits auf 50 °C vorgeheizt. So ist ein schnelleres entfernen von Lösemitteln möglich. Es folgt eine Erwärmung auf 120 °C innerhalb von 2 h. Diese Temperatur wird für weitere 2 h gehalten. Hierbei werden alle verwendeten Lösemittel entfernt. Es wird empfohlen diesen Schritt in einer inerten Atmosphäre durchzuführen. Anschließend wird die Temperatur über 3 h auf 250 °C erhöht. Diese Temperatur liegt über der Siedetemperatur von Octylamin von 180 °C. Dieses kupferkorrosive Tensid wird daher entfernt. Ölsäure als zweites Tensid siedet erst bei einer Temperatur von 360 °C. Nach der Behandlung im Ofen sind die Partikel also weiterhin mit Tensid belegt und können in organischen Lösemitteln dispergiert werden.

4.4.8.3.8

Verfahrensfließbild

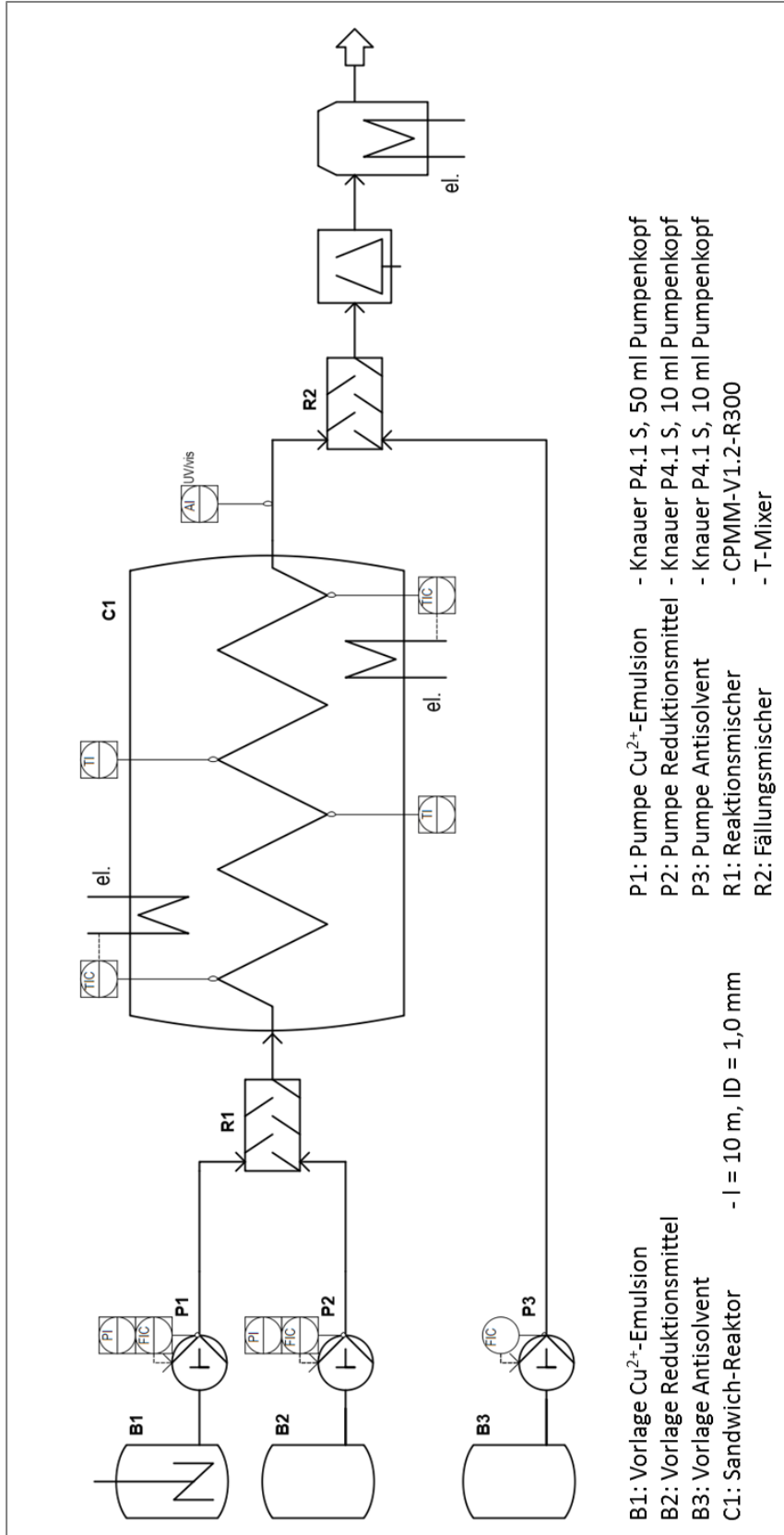


Abbildung 4-75: Verfahrensfließbild des entwickelten Prozesses zur L-L-Reduktion von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln.

## 4.5 Fazit

In den durchgeführten Versuchen dieses Kapitels wurde ein Prozess zur Synthese sehr kleiner Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel entwickelt. Dazu wurde die L-L-Reduktion die Brust für Au<sup>0</sup>-Nanopartikel veröffentlichte und die Dagostar auf Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel überführte verwendet und weiter optimiert. Dabei wurden die Zusammensetzung der Reaktionslösung, der Einfluss der verwendeten Tenside und Reduktionsmittel analysiert. Durch eine Untersuchung der Reaktionskinetik konnte die entwickelte Synthese in einen kontinuierlichen Prozess überführt werden.

In der Ausgangssynthese wurden Wasser und Toluol zu gleichen Teilen als Lösemittel eingesetzt. Ölsäure und Oleylamin dienten als Phasentransferreagenz und Tensid. Als Reduktionsmittel wurde NaBH<sub>4</sub> eingesetzt. Damit ließen sich Partikel mit einer Größe von 3 nm erzeugen. Diese Größe lies sich übereinstimmend mittels TEM, UV/VIS-Spektroskopie und DLS bestimmen. Jedoch lies sich nur auf TEM-Aufnahmen erkennen, dass nicht nur runde Partikel vorlagen, sondern auch Stäbchen gebildet wurden.

Die hergestellten Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel lösen sich unter dem Einfluss von Luftsauerstoff wieder auf. Daher sind sowohl die Herstellung als auch die Aufreinigung und die Lagerung unter inerten Bedingungen durchzuführen. Während der Lagerung kommt es innerhalb der ersten 24 h noch zu einer Änderung des UV/VIS-Spektrums. Danach lässt sich auch über einen längeren Zeitraum keine markante Änderung mehr feststellen.

Die gefunden Cu-Stäbchen treten zusammen mit einer gelartigen Zwischenphase während der Reaktion auf. Wird die Zusammensetzung des ternären Reaktionsgemisches so verändert, dass diese nicht mehr entsteht, lassen sich nur noch runde Nanopartikel finden. Dazu muss der Wasseranteil des Dreistoffgemisches drastisch reduziert werden. Der Grund für die Ausbildung des Gels ist die Wechselwirkung zwischen den verwendeten langkettigen Aminen und Wasser. Durch die Veränderung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches wurde die erzielte Partikelgröße nur geringfügig beeinflusst.

Auch ein hoher Anteil des organischen Lösemittels trägt dazu bei, dass sich eine homogene Emulsion ausbilden kann. Als organisches Lösemittel eignen sich sowohl Toluol als auch i-Propanol. Mit ODE und Ethylacetat konnte kein befriedigendes Ergebnis erzielt werden. Aus ODE ließen sich die Partikel nicht isolieren und in Ethylacetat entstanden während der Synthese auch Stäbchen. In beiden Lösemitteln lassen sich die Partikel jedoch redispergieren.

Für die verwendeten Tenside stellte sich heraus, dass Ölsäure nicht für die Stabilisierung der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel benötigt wird. Langkettige Amine sind als alleiniges Tensid ausreichend. Es zeigte sich sogar, dass Ölsäure die Reaktion verlangsamt, zu größerer Unförmigkeit der Partikel führte und die erzeugte Partikelgröße erhöhte. Dennoch kann Ölsäure als Tensid eine Funktion erfüllen, so ließen sich die Partikel dadurch leichter mit polaren Lösemitteln niederschlagen, um sie zu isolieren.

Bei den untersuchten Aminen als Tenside handelte es sich um primäre Amine mit einer Kettenlänge von 8 bis 18. Es hat sich gezeigt, dass die Kettenlänge dabei nur einen geringen Einfluss auf die Partikelgröße hat. Wegen der Verfügbarkeit, Prozessierbarkeit und Umweltverträglichkeit ist Octylamin zu empfehlen. Auch das Verhältnis von Amin zu Kupfer hatte in der untersuchten Größenordnung kaum einen Einfluss auf die Partikelgröße. Jedoch dient das Amin auch dem Phasentransfer. Dies erfolgt über die Bildung eines Ammin-Kupfer-Komplexes. Ein Verhältnis von Amin zu Kupfer von 4 ist hierfür am besten geeignet und stellt gleichzeitig ausreichend Stabilisator bereit.

Den größten Einfluss auf die Größe der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel zeigte das Reduktionsmittel. Als mögliche Reduktionsmittel wurden NaBH<sub>4</sub> und TBAB untersucht. Die kleineren Partikel wurden mit NaBH<sub>4</sub> erzeugt. Dabei war die Größe nur geringfügig abhängig von der Konzentration. Hohe Überschüsse an NaBH<sub>4</sub> führten eher zu größeren Partikeln. Sehr kleine Partikel wurden bereits bei einem Verhältnis von NaBH<sub>4</sub> zu Kupfer von 0,3 erreicht. Die damit erzeugten Partikel zeigten eine Größe von 2 – 3 nm. Die Partikel, die mit TBAB hergestellt wurden, zeigten dagegen eine Größe von 3 – 6 nm. Wobei die Größe deutlich stärker vom Verhältnis TBAB zu Kupfer abhing.

Wird die Synthese in optimaler Zusammensetzung mit Octylamin und NaBH<sub>4</sub> in i-Propanol durchgeführt, kommt es innerhalb von Sekunden zu Nukleation der Partikel. Deren Entstehung zeigt dabei eine Sigmoidkurve wie sie das LaMer-Modell vermuten lässt. Es lassen sich klar eine Induktionsphase und eine Nukleationsphase ausmachen. Die Dauer der beiden Phasen ist dabei abhängig von der Reaktionstemperatur. Für die Dauer der Induktionsphase hat sich eine gute Übereinstimmung mit der Zerfallskinetik des Reduktionsmittels gezeigt. Zwischen 27 °C und 47 °C variierte die Induktionszeit zwischen 11 und 2 s. Die Dauer der Nukleationsphase ist nur geringfügig temperaturabhängig und beträgt etwa 8 s.

Ein Reaktor wurde ausgelegt, um die entwickelte Synthese kontinuierlich durchführen zu können. Für diesen Zweck wurde die ideale Reaktionstemperatur auf 46 °C bestimmt. Damit diese im Reaktionsmedium ausreichend schnell erreicht werden kann, sollt der Reaktor bei 60 °C betrieben werden. Als Kapillarreaktor dient dabei eine Edelstahlkapillare mit 10 m Länge und 1 mm Innendurchmesser. Die mittlere Verweilzeit sollte 20 s betragen, dazu wird ein Gesamtvolumenstrom von 23,57 ml min<sup>-1</sup> benötigt. Wichtig für die Synthese ist eine rapide Mischung der Reaktionsströme, zu diesem Zweck wurde eine CPMM-R300 Raupenmischer verwendet. Eine qualitative in-line Analytik kann mittels UV/VIS-Durchflussszelle erfolgen.

### **Ausblick**

Auch wenn mit dem entwickelten Prozess bereits kontinuierlich Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel mit sehr kleiner Größe und enger Größenverteilung erzeugt werden können, gibt es einige Punkte für weitere Verbesserung.

Zu nennen ist in Hinblick auf Umweltaspekte und Green-Chemistry vor Allem das verwendete Tensid. Octylamin soll in der entwickelten Synthese in großem Überschuss zu Kupfer eingesetzt werden. Leider handelt es sich bei dem Amin um eine Umweltschädliche Substanz. Es sollte weiter untersucht werden, ob dieses Amin durch ein anderes ersetzt werden kann. Einzelne Versuche mit Monoethanolamin, Dimethylaminoethanol und TRIS war hierbei nicht erfolgreich.

Auch kann untersucht werden, ob die Komplexierung des Kupfers vor der Reduktion zwangsweise durch ein Amin erfolgen muss. Andere Möglichkeiten stellen Tartrate, Citrate, wie in den Nachweisreagenzien der Tests nach Fehling, Benedict, Luff-Schorl, Haines und Barfoed Verwendung finden sind denkbar. Versuche mit diesen Reagenzien zeigten in ersten Versuchen die Bildung von Cu-Nanopartikel, jedoch auch CuO als Nebenprodukt.

Darüber hinaus ist es auch von Interesse zu untersuchen, ob sich der entwickelte Prozess auch auf andere Edelmetalle und Metalle übertragen lässt, um Nanopartikel mit einer Größe im einstelligen nm-Bereich zu erzeugen.

## 4.6 Verzeichnisse Kapitel 4

### 4.6.1 Abbildungen 4

- Abbildung 4-1: Partikelgröße von Polyol-synthetisierten Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln in Abhängigkeit der gewählten Stabilisatoren. a) Einfluss der Zusammensetzung der Tensidmischung; b) Einfluss der Kettenlänge der Tenside bei einer 50 : 50 Mischung aus Amin und Säure. [16]..... 35
- Abbildung 4-2: TEM-Aufnahmen von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln hergestellt durch Reduktion mittels Hydrazin in einer Mikroemulsion mit verschiedenen Stabilisatoren nach Sun et. al. a) Verhältnis Span 80 : Tween 80 von 9 : 1 und Ölsäure : Cu von 3 : 1; b) Verhältnis Span 80 : Tween 80 von 7 : 3 und Ölsäure zu Cu von 3 : 1; c) Verhältnis Span 80 : Tween 80 von 5 : 5 und Ölsäure : Cu von 4 : 1; d) Verhältnis Span 80 : Tween 80 von 5 : 5 ohne Ölsäure. [25] ..... 36
- Abbildung 4-3: Veränderung der Reaktionslösung während des Prozesses zur Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel mittels L-L-Reduktion. a) wässrige Cu<sup>2+</sup>-Lösung; b) Zugabe von Ölsäure in Toluol; c) dispergieren von b für 15 min; d) nach 5 min absetzen; e) Zugabe von Oleylamin in Toluol; f) dispergieren von e für 15 min; g) nach 30 min absetzen; h) Zugabe von NaBH<sub>4</sub> in Wasser + anschließendes dispergieren für 5 min; i) nach 60 min absetzen; j) nach 180 min absetzen..... 42
- Abbildung 4-4: Redispergierte Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in Toluol. a) etwa 3 g l<sup>-1</sup>; b) Vergrößerung von a; c) etwa 0,3 g l<sup>-1</sup>. ..... 43
- Abbildung 4-5: Beispielhafter Aufbau für den Test der Flüssig-Flüssig-Reduktion von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln in einem kontinuierlichen Reaktor..... 44
- Abbildung 4-6: UV/VIS-Extinktionsspektrum der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel des Ausgangsexperiments mit einer Konzentration von etwa 0,3 g l<sup>-1</sup>. ..... 45
- Abbildung 4-7: Partikelgrößenbestimmung mittels dynamischer Lichtstreuung der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel des Ausgangsexperiments mit einer Konzentration von etwa 3 g l<sup>-1</sup>..... 45
- Abbildung 4-8: TEM-Aufnahme der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel des Ausgangsexperiments..... 46
- Abbildung 4-9: Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel des Ausgangsexperiments unter Sauerstoffeinfluss. a) inert; b) 1 min; c) 30 min; d) 60 min; e) 120 min; f) 150 min; g) 180 min; h) 210 min; i) 18 h; j) 24 h an Luftsauerstoff. .... 47
- Abbildung 4-10: UV/VIS-Extinktionsspektrum von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln unter Einfluss von Luftsauerstoff. .... 48
- Abbildung 4-11: Reaktionsverlauf des Ausgangsexperiments zur Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln in einem Kapillarreaktor. Zulauf und Start der Reaktion unten, Reaktorauslass und Ende der Reaktion oben..... 49
- Abbildung 4-12: UV/VIS-Extinktionsspektrum der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel gelagert unter inerten Bedingungen für mehrere Tage. blau) Extinktionskurven; rot) Verhältnis der jeweiligen Absorbanz bei 566 nm / 500 nm. .... 50
- Abbildung 4-13: UV/VIS-Extinktionsspektrum der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in den ersten 24 h nach der Reduktion. blau) Extinktionskurven; rot) Verhältnis der jeweiligen Absorbanz bei 566 nm / 500 nm. 51

Abbildung 4-14: Entwicklung des Verhältnisses der Extinktion bei 560 nm / 500 nm von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln nach Beendigung der Synthese. ....	51
Abbildung 4-15: TEM-Aufnahme der Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel des Ausgangsexperiments nach 24 h Reifung. ....	52
Abbildung 4-16: Verschiedene Mizell-Formen die sich in ternären Wasser / Öl / Tensid Mischungen bilden können nach Zhang et. al. [52] ♦ Zusammensetzung des Ausgangsexperiments.....	53
Abbildung 4-17: Möglicher Mechanismus des Wachstums von Cu(OH) <sub>2</sub> Stäbchen nach da Silva et. al. [53] .....	53
Abbildung 4-18: TEM-Aufnahmen von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln die mittels L-L-Reduktion erzeugt wurden. Die Kupferlösung dabei wurde zuvor mit HCl sauer gestellt, um einen neutralen pH-Wert während der Reaktion zu gewährleisten. ....	54
Abbildung 4-19: Zusammensetzung des ternären Reaktionsmediums des Ausgangsexperiments.....	55
Abbildung 4-20: Mischungen aus H <sub>2</sub> O und Oleylammoniumoleat. a) 2% H <sub>2</sub> O; b) 98,5% H <sub>2</sub> O.....	55
Abbildung 4-21: Verhalten des ternären Gemisches aus H <sub>2</sub> O : Oleylammoniumoleat : Toluol unter Variation des Toluolgehaltes. a) 14 : 86 : 0; b) 12 : 71 : 18; c) 10 : 60 : 30; d) 9 : 52 : 39; e) 8 : 46 : 46; f) 6 : 38 : 56; g) 5 : 32 : 63. ....	56
Abbildung 4-22: Verhalten des ternären Gemisches aus H <sub>2</sub> O : Dodecylamin : Toluol unter Variation des Wassergehaltes. a) 0 : 36 : 64; b) 1 : 36 : 63; c) 1 : 36 : 63; d) 3 : 35 : 62; e) 4 : 35 : 61; f) 5 : 34 : 60; g) 7 : 34 : 59; h) 8 : 33 : 58; i) 10 : 33 : 57. ....	56
Abbildung 4-23: Verhalten des ternären Gemisches aus H <sub>2</sub> O : Oleylammoniumoleat : Toluol unter Variation des Wassergehaltes. a) 74 : 1 : 25; b) 73 : 3 : 24; c) 70 : 6 : 23; d) 49 : 1 : 49; e) 49 : 3 : 49; f) 48 : 4 : 48; g) 25 : 1 : 74; h) 24 : 3 : 73; i) 24 : 5 : 71; j) 9 : 12 : 80; k) 8 : 20 : 72; l) 6 : 41 : 53.....	57
Abbildung 4-24: Mischungsdiagramm für das ternäre Gemisch H <sub>2</sub> O : Tensid : Toluol. Der rot markierte Bereich stellt die Mischungen dar, in denen eine Neigung bestand ein zähflüssiges Gel zu bilden. Rote Versuche führten zur Bildung zähflüssiger Gele, grüne Versuche blieben fließfähig. ....	57
Abbildung 4-25: Reaktionsansätze zur Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel in unterschiedlicher Zusammensetzung des Reaktionsgemisches H <sub>2</sub> O : Tensid : Toluol. a) 49 : 8 : 43; b) 68 : 11 : 21; c) 24 : 64 : 12; d) 4 : 15 : 81; e) 1 : 15 : 84 f) Lage der Versuche a – e im Mischungsdiagramm. ....	58
Abbildung 4-26: TEM-Aufnahmen der Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel der Versuche a), b), c) und e) aus Abbildung 4-25.....	59
Abbildung 4-27: Reaktionsansätze zur L-L-Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln mit unterschiedlichen organischen Lösemitteln. e) Toluol; f) Ethylactat; g) i-Propanol.....	60
Abbildung 4-28: TEM-Aufnahme der Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel des Versuches f, für die Ethylacetat als organisches Lösemittel verwendet wurde. ....	61
Abbildung 4-29: Stäbchen auf der TEM-Aufnahme der Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel des Versuches f, für die Ethylacetat als organisches Lösemittel verwendet wurde.....	61
Abbildung 4-30: TEM-Aufnahme der Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel des Versuches g, für die i-Propanol als organisches Lösemittel verwendet wurde. ....	62

Abbildung 4-31: TEM-Aufnahme von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln hergestellt in i-Propanol, mit einem Tensid : Cu Verhältnis von 10 : 1.....	63
Abbildung 4-32: TEM-Aufnahme von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Tensid : Cu Verhältnis von 10 : 1.....	63
Abbildung 4-33: TEM-Aufnahme von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Tensid : Cu Verhältnis von 4 : 1.....	64
Abbildung 4-34: Einfluss des Verhältnisses Tensid : Cu während der L-L-Reduktion von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln auf die Partikelgröße und die Dauer bis zum Farbumschlag des Reaktionslösung. Blau) Partikelgröße, der Fehlerbalken stellt die Partikelgrößenverteilung dar; Rot) Dauer bis zum Farbumschlag nach der Injektion des Reduktionsmittels; ◆-Ölsäure : Oleylamin 1 : 1; Δ-nur Ölsäure; ○-nur Oleylamin. ....	64
Abbildung 4-35: TEM-Aufnahme von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Ölsäure : Cu Verhältnis von 2 : 1, ohne die Verwendung von Oleylamin.....	65
Abbildung 4-36: TEM-Aufnahme von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Oleylamin : Cu Verhältnis von 2 : 1, ohne die Verwendung von Ölsäure.....	65
Abbildung 4-37: TEM-Aufnahme von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Dodecylamin : Cu Verhältnis von 2 : 1, ohne die Verwendung von Ölsäure.....	66
Abbildung 4-38: TEM-Aufnahme von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Octylamin : Cu Verhältnis von 2 : 1, ohne die Verwendung von Ölsäure.....	67
Abbildung 4-39: TEM-Aufnahme von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln hergestellt in Toluol, mit einem Octylamin : Cu Verhältnis von 2 : 1, unter Verwendung von Ölsäure als zusätzliches Tensid. ....	67
Abbildung 4-40: Partikelgröße von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel in Abhängigkeit der Kettenlänge des verwendeten Amins und des Einsatzes von Ölsäure als zusätzlichem Tensid.....	68
Abbildung 4-41: TEM-Aufnahme von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln hergestellt in i-Propanol, mit einem Octylamin : Cu Verhältnis von 2 : 1, ohne Verwendung von Ölsäure.....	69
Abbildung 4-42: TEM-Aufnahmen von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln synthetisiert mit Octylamin in Toluol mit verschiedenen Mengen des Reduktionsmittels. Verhältnis TBAB : Cu = a) 2,7; b) 1,0; c) 0,5 und d) 0,3. ....	70
Abbildung 4-43: TEM-Aufnahmen von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln synthetisiert mit Octylamin in i-Propanol mit verschiedenen Mengen des Reduktionsmittels. Verhältnis TBAB : Cu = a) 0,5; b) 1,0. ....	70
Abbildung 4-44: Einfluss der Zusammensetzung der Reaktionslösung auf die Größe von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln unter Verwendung von TBAB. Balkendiagramm → Konzentrationen der Reaktanden; ◆ → Partikeldurchmesser.....	71
Abbildung 4-45: Partikelgröße von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln in Abhängigkeit der Cu-Konzentration während der Reduktion.....	72
Abbildung 4-46: TEM-Aufnahmen von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln zum Vergleich der Reduktions- und Lösemittel. Amin . Cu = 2 : 1; Reduktionsmittel : Cu = 0,5 : 1. a) TBAB in Toluol; b) TBAB in i-Propanol; c) NaBH <sub>4</sub> in Toluol; d) NaBH <sub>4</sub> in i-Propanol.....	73

Abbildung 4-47: TEM-Aufnahmen von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln synthetisiert mit Octylamin in i-Propanol mit verschiedenen Mengen des Reduktionsmittels. Verhältnis NaBH <sub>4</sub> : Cu = a) 0,3; b) 0,5; c) 0,6 und d) 1,0. ....	74
Abbildung 4-48: : Einfluss der Zusammensetzung der Reaktionslösung auf die Größe von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln unter Verwendung von NaBH <sub>4</sub> . Balkendiagramm → Konzentrationen der Reaktanden; ◆ → Partikeldurchmesser.....	75
Abbildung 4-49: Zersetzungsgeschwindigkeit von NaBH <sub>4</sub> in wässrigen Lösungen in Abhängigkeit des pH-Wertes nach Wang et. al. [58].....	76
Abbildung 4-50: Vergleich zwei Experimente zur Herstellung von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln. a) pH-Wert Einstellung mittels NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Octylamin : Cu = 2 : 1; b) pH-Wert Einstellung mittels NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Octylamin : Cu = 4 : 1. ....	76
Abbildung 4-51: Grundfließbild des Prozesses für die L-L-Reduktion von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln. ....	82
Abbildung 4-52: Verlauf des UV/VIS-Extinktionsspektrums während der L-L-Reduktion von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln bei 27 °C.....	84
Abbildung 4-53: Verlauf des UV/VIS-Extinktionsspektrums während der L-L-Reduktion von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln bei 37 °C.....	84
Abbildung 4-54: Verlauf des UV/VIS-Extinktionsspektrums während der L-L-Reduktion von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln bei 47 °C.....	84
Abbildung 4-55: Draufsicht auf die Extinktionsspektren aus Abbildung 4-52, Abbildung 4-53 und Abbildung 4-54 für die erste Minute nach der Injektion des Reduktionsmittels. Farbverlauf (tief → hoch): blau → rot → grün → violett.....	85
Abbildung 4-56: Absorbanz der Reaktionslösung bei 450 nm aufgetragen gegen die Reaktionszeit, bei verschiedenen Temperaturen. ....	86
Abbildung 4-57: Das LaMer-Dinegar Modell der spontanen Nukleation. Die Bänder n* und n <sup>sat</sup> Stellen die Monomerkonzentrationen dar, bei den die Nukleation beginnt und bei welcher eine Sättigung eintritt. Dazwischen befindet sich eine metastabile Zone (MSZ) in der stabilere Cluster zu Nukliden wachsen. Kopie von Baronov et. al. [60].....	86
Abbildung 4-58: Verlauf der Absorbanz während der Nukleationsphase bei der Bildung von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln bei drei unterschiedlichen Temperaturen.....	87
Abbildung 4-59: Temperaturabhängigkeit der Dauer der Induktionsphase t <sub>α</sub> bei der Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln sowie der Halbwertszeit der NaBH <sub>4</sub> Zersetzung bei pH = 7,5.....	88
Abbildung 4-60: Temperaturabhängigkeit der Dauer der Nukleationsphase Δt <sub>nuk</sub> bei der Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln. Der gestrichelte Verlauf stellt die Abschätzung nach Formel 4-3 dar.....	89
Abbildung 4-61: Modell zur Berechnung der Induktionsphase und Nukleationsphase in Anhängigkeit der Reaktionstemperatur im Vergleich mit den gemessenen Daten.....	90
Abbildung 4-62: Zeitlicher Verlauf der Absorbanz während der L-L-Reduktion von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln bei 37 °C.....	91

Abbildung 4-63: Verlauf der NaBH <sub>4</sub> Zersetzung bei $\theta = 27\text{ °C}$ und pH = 7,5. blau) Konzentration der Nebenprodukte in Bezug auf die Anfangskonzentration an NaBH <sub>4</sub> ; rot) Freigesetzte Menge an Elektronen in Bezug auf den Bedarf zur Reduktion von Cu <sup>2+</sup> → Cu <sup>0</sup> bei einem Verhältnis NaBH <sub>4</sub> : Cu <sup>2+</sup> = 0,3 : 1. ....	93
Abbildung 4-64: Verlauf der NaBH <sub>4</sub> Zersetzung bei $\theta = 37\text{ °C}$ und pH = 7,5. blau) Konzentration der Nebenprodukte in Bezug auf die Anfangskonzentration an NaBH <sub>4</sub> ; rot) Freigesetzte Menge an Elektronen in Bezug auf den Bedarf zur Reduktion von Cu <sup>2+</sup> → Cu <sup>0</sup> bei einem Verhältnis NaBH <sub>4</sub> : Cu <sup>2+</sup> = 0,3 : 1. ....	93
Abbildung 4-65: Verlauf der NaBH <sub>4</sub> Zersetzung bei $\theta = 47\text{ °C}$ und pH = 7,5. blau) Konzentration der Nebenprodukte in Bezug auf die Anfangskonzentration an NaBH <sub>4</sub> ; rot) Freigesetzte Menge an Elektronen in Bezug auf den Bedarf zur Reduktion von Cu <sup>2+</sup> → Cu <sup>0</sup> bei einem Verhältnis NaBH <sub>4</sub> : Cu <sup>2+</sup> = 0,3 : 1. ....	94
Abbildung 4-66: Schema der Temperaturverhältnisse in einer Kapillare. ....	95
Abbildung 4-67: Schematische Darstellung des Vorgehens beim bestimmen des Temperaturverlaufes im Reaktor. ....	96
Abbildung 4-68: Temperaturentwicklung der Reaktionsgemisches in einem Kapillarreaktor von 10 m Länge, einem Innendurchmesser von 1 mm und einer Reaktortemperatur von 50 °C. ....	97
Abbildung 4-69: Aufheizdauer des Reduktionsmediums in Kapillaren verschiedener Größen in Abhängigkeit der Temperatur. Grün) Ende der Induktionsphase $t_{\alpha}$ ; Rot) Ende der Nukleationsphase $t_{\omega}$ . ....	98
Abbildung 4-70: Verweilzeit in einem Kapillarreaktor oberhalb von 46 °C in Abhängigkeit der Gesamtverweilzeit, des Innendurchmessers des Reaktors und der Reaktortemperatur. ....	99
Abbildung 4-71: Reaktorauslastung eines Kapillarreaktors für die L-L-Reduktion bei einer Verweilzeit von 15 s. Orange) Aufheizzone; Blau) Partikelbildung; Grau) Puffer. ....	99
Abbildung 4-72: Reaktorauslastung eines Kapillarreaktors für die L-L-Reduktion bei einer Verweilzeit von 20 s. Orange) Aufheizzone; Blau) Partikelbildung; Grau) Puffer. ....	100
Abbildung 4-73: Sauerstoffgehalt in einer Lösung nach verschiedenen Inertisierungen. ....	106
Abbildung 4-74: Temperaturprogramm zur Trocknung der Cu-Nanopartikel. ....	108
Abbildung 4-75: Verfahrensfliessbild des entwickelten Prozesses zur L-L-Reduktion von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln. ....	109

#### 4.6.2 Tabellen 4

Tabelle 4-1: Reaktionslösungen für die L-L-Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln nach Dagostar. [47] ....	40
Tabelle 4-2: Reaktionslösungen für die L-L-Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln als Ausgangsexperiment für diese Arbeit. ....	42
Tabelle 4-3: Zusammensetzung der Reaktionslösungen für die L-L-Reduktion von 1 g Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln. ....	78

Tabelle 4-4: Massenbilanz für die Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln nach der optimierten Synthese im Batch.....	79
Tabelle 4-5: Massenbilanz für die Fällung von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln nach der optimierten Synthese. ...	80
Tabelle 4-6: Massenbilanz für die Trocknung von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln nach der optimierten Synthese. ....	80
Tabelle 4-7: Prozessschritte für die L-L-Reduktion von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln. ....	81
Tabelle 4-8: Start- und Endzeiten der Nukleationsphase während der Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln. ....	87
Tabelle 4-9: Vergleich der Aufheizzeit $t_{\text{Heiz}}$ die es benötigt des Reaktionsgemisch in einem Kapillarreaktor auf 46 °C aufzuheizen. ....	97
Tabelle 4-10: Vergleich der benötigten Leistung und des spezifischen Energiebedarfs für Kapillarreaktoren mit unterschiedlichen Innendurchmesser und unterschiedlicher Verweilzeit. ....	102
Tabelle 4-11: Förderströme der Edukte in den Prozess zur L-L-Reduktion von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln. ...	107

### 4.6.3 Formeln 4

Formel 4-1: Reaktionsgleichung der Hydrolyse von NaBH <sub>4</sub> . ....	88
Formel 4-2: Berechnung der Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}}$ der Hydrolyse von NaBH <sub>4</sub> in Abhängigkeit des pH-Werts ( $t_{\frac{1}{2}}$ in min). [61] .....	88
Formel 4-3: Berechnung der Dauer der Nukleationsphase $\Delta t_{\text{nuk}}$ in Abhängigkeit der Temperatur T (in s). ....	89
Formel 4-4: Aufbau der Gleichung zur Berechnung des Endes der Nukleationsphase $t_{\omega}$ .....	90
Formel 4-5: Modelgleichung zur Berechnung von $t_{\omega}$ (in s). ....	90
Formel 4-6: Reaktionsgleichung der Hydrolyse von NaBH <sub>3</sub> (OH). ....	91
Formel 4-7: Reaktionsgleichung der Hydrolyse von NaBH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> . ....	91
Formel 4-8: Reaktionsgleichung der Hydrolyse von NaBH(OH) <sub>3</sub> . ....	91
Formel 4-9: Berechnung der Halbwertszeit der Hydrolyse von NaBH <sub>3</sub> (OH) in Abhängigkeit der pH-Wertes. ....	92
Formel 4-10: Berechnung der Halbwertszeit der Hydrolyse von NaBH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> in Abhängigkeit der pH-Wertes. ....	92
Formel 4-11: Berechnung der Halbwertszeit der Hydrolyse von NaBH(OH) <sub>3</sub> in Abhängigkeit der pH-Wertes. ....	92
Formel 4-12: 1. Fourier-Gleichung für den Wärmestrom Q in Abhängigkeit des Wärmeleitkoeffizienten k, der Austauschfläche A, der Temperaturdifferenz ( $T_w - T_K$ ) und der Wärmeleitstrecke z. ....	95
Formel 4-13: Berechnung der Mantelfläche M einer Kapillare des Durchmessers ID und der Länge l. ....	95

Formel 4-14: Berechnung der Länge $l$ einer Kapillare des Durchmessers $ID$ und dem Innenvolumen $V$ .	95
Formel 4-15: Berechnung der Wärmeaustauschfläche $z$ in Abhängigkeit des Innendurchmessers $ID$ .	95
Formel 4-16: Zusammenhang von Wärmestrom $Q$ und Innendurchmesser $ID$ einer runden Kapillare.	96
Formel 4-17: Berechnung der Temperaturerhöhung $\Delta T$ eines Segments in Abhängigkeit des Wärmestroms $Q$ , der Verweilzeit im Segment $t$ , des Segmentvolumens $V$ und dem Wärmekapazität $C_v$ .	96
Formel 4-18: Berechnung des Volumenstroms $\dot{V}$ in Abhängigkeit des Reaktorvolumens $V_R$ und der mittleren Reaktorverweilzeit $\tau$ .	96
Formel 4-19: Berechnung der Verweilzeit $t$ in einem Segment in Abhängigkeit des Segmentvolumens $V$ und des Volumenstroms $\dot{V}$ .	96
Formel 4-20: Berechnung der Verweilzeit $t$ in einem Segment in Abhängigkeit der Segmentlänge $l$ , des Innendurchmessers $ID$ , der mittleren Reaktorverweilzeit $\tau$ und des Reaktorvolumens $V_R$ .	97
Formel 4-21: Leistung zum Heizen des Reaktors $P_{\text{Heiz}}$ in Abhängigkeit der Wärmeströme $Q$ in die Teilsegmente des Reaktors.	100
Formel 4-22: Oberfläche des Reaktors.	101
Formel 4-23: Berechnung des Wärmeverlust durch Wärmeleitung.	101
Formel 4-24: Berechnung des Rohrleitungsdruckverlusts $\Delta p$ in Abhängigkeit des Viskosität $\nu$ , der Dichte $\rho$ , des Rohrwiderstands $\lambda$ , der Länge $l$ und dem Innendurchmesser $ID$ .	101
Formel 4-25: Berechnung des Rohrwiderstandsbeiwerts $\lambda$ .	101
Formel 4-26: Berechnung Druckverlusts durch Krümmer.	101
Formel 4-27: Berechnung der Förderleistung durch den Kapillarreaktor.	102
Formel 4-28: Berechnung der Pumpenleistung aus der Förderleistung.	102
Formel 4-29: Berechnung der Reynoldszahl $Re$ in Rührbehältern in Abhängigkeit der Drehzahl $n$ , des Rührerdurchmessers $d_R$ , der Dichte $\rho$ und der Viskosität $\eta$ .	107

#### 4.6.4 Literatur 4

- [1] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, Annalen der Physik 4 (25) (1908) 377–445.
- [2] T.-K. Huang, K.-W. Lin, S.-P. Tung, T.-M. Cheng, I.-C. Chang, Y.-Z. Hsieh, C.-Y. Lee, H.-T. Chiu, Glucose sensing by electrochemically grown copper nanobelt electrode, Journal of Electroanalytical Chemistry 636 (1-2) (2009) 123–127. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2009.08.011>.
- [3] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, M.A. El-Sayed, Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems, Plasmonics 2 (3) (2007) 107–118. <https://doi.org/10.1007/s11468-007-9031-1>.

- [4] Y. Xuan, Q. Li, Heat transfer enhancement of nanofluids, *International Journal of Heat and Fluid Flow* 21 (1) (2000) 58–64. [https://doi.org/10.1016/S0142-727X\(99\)00067-3](https://doi.org/10.1016/S0142-727X(99)00067-3).
- [5] S. Jeong, H.C. Song, W.W. Lee, S.S. Lee, Y. Choi, W. Son, E.D. Kim, C.H. Paik, S.H. Oh, B.-H. Ryu, Stable aqueous based Cu nanoparticle ink for printing well-defined highly conductive features on a plastic substrate, *Langmuir* 27 (6) (2011) 3144–3149. <https://doi.org/10.1021/la104136w>.
- [6] Y. Rosen, M. Grouchko, S. Magdassi, Printing a Self-Reducing Copper Precursor on 2D and 3D Objects to Yield Copper Patterns with 50% Copper's Bulk Conductivity, *Adv. Mater. Interfaces* 2 (3) (2015) 1400448. <https://doi.org/10.1002/admi.201400448>.
- [7] J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttgupta, S. Mukherji, Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles, *Acta Biomater.* 4 (3) (2008) 707–716. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2007.11.006>.
- [8] J. Berg, Kupfer als Katalysator für Partialoxidationen. Dissertation, Darmstadt, 2009.
- [9] Joshi S.S., Patil S.F., Iyer V, Mahumuni, Radiation Induced Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles, *NanoStructured Materials* 10 (7) (1998) 1135–1144. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(98\)00153-6](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(98)00153-6).
- [10] B. Qu, X. Lu, Y. Wu, X. You, X. Xu, Synthesis of copper micro-rods with layered nano-structure by thermal decomposition of the coordination complex Cu(BTA)<sub>2</sub>, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 42. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0769-7>.
- [11] C. Jiang, W. Zhang, Y. Liu, Y. Qian, Self-Assembled Copper Nanowalls into Microstructures with Different Shapes: A Facile Aqueous Approach, *Crystal Growth & Design* 6 (11) (2006) 2603–2606. <https://doi.org/10.1021/cg060358s>.
- [12] H. Choi, B. Veriansyah, J. Kim, J.-D. Kim, J.W. Kang, Continuous synthesis of metal nanoparticles in supercritical methanol, *The Journal of Supercritical Fluids* 52 (3) (2010) 285–291. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.01.015>.
- [13] S. Kapoor, D.K. Palit, T. Mukherjee, Preparation, characterization and surface modification of Cu metal nanoparticles, *Chemical Physics Letters* 355 (3-4) (2002) 383–387. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00293-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00293-2).
- [14] Fernand Fievet, Françoise Fievet-Vincent, Jean-Pierre Lagier, Bernard Dumont, Controlled Nucleation and Growth of Micrometre-size Copper Particles Prepared by the Polyol Process, *J. Mater. Chem.* (3) (1993) 627–632.
- [15] J. Ramyadevi, K. Jeyasubramanian, A. Marikani, G. Rajakumar, A.A. Rahuman, Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles, *Materials Letters* 71 (2012) 114–116. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.055>.
- [16] T. Ishizaki, R. Watanabe, A new one-pot method for the synthesis of Cu nanoparticles for low temperature bonding, *J. Mater. Chem.* 22 (48) (2012) 25198. <https://doi.org/10.1039/c2jm34954j>.
- [17] I. Lisiecki, M.P. Pileni, Synthesis of copper metallic clusters using reverse micelles as microreactors, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (10) (1993) 3887–3896. <https://doi.org/10.1021/ja00063a006>.
- [18] J. Tanori, M.P. Pileni, Change in the shape of copper nanoparticles in ordered phases, *Advanced Materials* 7 (10) (1995) 862–864. <https://doi.org/10.1002/adma.19950071010>.
- [19] M.-P. Pileni, B.W. Ninham, T. Gulik-Krzywicki, J. Tanori, I. Lisiecki, A. Filankembo, Direct Relationship Between Shape and Size of Template and Synthesis of Copper Metal Particles, *Adv. Mater.* 11 (16) (1999) 1358–1362. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199911\)11:16<1358:AID-ADMA1358>3.3.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199911)11:16<1358:AID-ADMA1358>3.3.CO;2-R).

- [20] I. Lisiecki, M.P. Pileni, Copper Metallic Particles Synthesized "in Situ" in Reverse Micelles: Influence of Various Parameters on the Size of the Particles, *J. Phys. Chem.* (99) (1995) 5077–5082. <https://doi.org/10.1021/j100014a030>.
- [21] Qi, L., et al., Synthesis of Copper Nanoparticles in Nonionic Water-in-Oil Microemulsions, *J. Colloid Interface Sci.* (186) (1997) 498–500. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4647>.
- [22] I. Lisiecki, F. Billoudet, M.P. Pileni, Control of the Shape and the Size of Copper Metallic Particles, *J. Phys. Chem.* 100 (10) (1996) 4160–4166. <https://doi.org/10.1021/jp9523837>.
- [23] S.-H. Wu, D.-H. Chen, Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 273 (1) (2004) 165–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.071>.
- [24] Y. Kobayashi, T. Sakuraba, Silica-coating of metallic copper nanoparticles in aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317 (1-3) (2008) 756–759. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.11.009>.
- [25] L. Sun, Y. Zhao, W. Guo, X. Tao, Z. Zhang, Microemulsion-based synthesis of copper nanodisk superlattices, *Appl. Phys. A* 103 (4) (2011) 983–988. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6368-2>.
- [26] K. Tian, C. Liu, H. Yang, X. Ren, In situ synthesis of copper nanoparticles/polystyrene composite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 397 (2012) 12–15. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.01.019>.
- [27] Y. Kobayashi, T. Shirochi, Y. Yasuda, T. Morita, Metal–metal bonding process using metallic copper nanoparticles prepared in aqueous solution, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 33 (2012) 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.11.002>.
- [28] Y. Chang, M.L. Lye, H.C. Zeng, Large-Scale Synthesis of High-Quality Ultralong Copper Nanowires, *Langmuir* 21 (9) (2005) 3746–3748. <https://doi.org/10.1021/la050220w>.
- [29] X. Su, J. Zhao, H. Bala, Y. Zhu, Y. Gao, S. Ma, Z. Wang, Fast Synthesis of Stable Cubic Copper Nanocages in the Aqueous Phase, *J. Phys. Chem. C* 111 (40) (2007) 14689–14693. <https://doi.org/10.1021/jp074550w>.
- [30] P.K. Khanna, S. Gaikwad, P.V. Adhyapak, N. Singh, R. Marimuthu, Synthesis and characterization of copper nanoparticles, *Materials Letters* 61 (25) (2007) 4711–4714. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.014>.
- [31] M. Abdulla-Al-Mamun, Y. Kusumoto, M. Muruganandham, Simple new synthesis of copper nanoparticles in water/acetonitrile mixed solvent and their characterization, *Materials Letters* 63 (23) (2009) 2007–2009. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.06.037>.
- [32] N.V. Suramwar, S.R. Thakare, N.T. Khaty, One pot synthesis of copper nanoparticles at room temperature and its catalytic activity, *Arabian Journal of Chemistry* 9 (2016) S1807-S1812. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.034>.
- [33] A. Umer, S. Naveed, N. Ramzan, M.S. Rafique, M. Imran, A green method for the synthesis of Copper Nanoparticles using L-ascorbic acid, *Matéria (Rio J.)* 19 (3) (2014) 197–203. <https://doi.org/10.1590/S1517-70762014000300002>.
- [34] T.M. Dung Dang, T.T. Tuyet Le, E. Fribourg-Blanc, M. Chien Dang, The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2) (2011) 25004. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/2/025004>.
- [35] T.M.D. Dang, T.T.T. Le, E. Fribourg-Blanc, M.C. Dang, Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* 2 (1) (2011) 15009. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/1/015009>.

- [36] D. Zhang, H. Yang, Gelatin-stabilized copper nanoparticles: Synthesis, morphology, and their surface-enhanced Raman scattering properties, *Physica B: Condensed Matter* 415 (2013) 44–48. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.01.041>.
- [37] A.T. Shah, S. Ahmad, M. Kashif, M.F. Khan, K. Shahzad, S. Tabassum, A. Mujahid, In situ synthesis of copper nanoparticles on SBA-16 silica spheres, *Arabian Journal of Chemistry* 9 (4) (2016) 537–541. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.02.013>.
- [38] D. Deng, Y. Jin, Y. Cheng, T. Qi, F. Xiao, Copper nanoparticles: aqueous phase synthesis and conductive films fabrication at low sintering temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (9) (2013) 3839–3846. <https://doi.org/10.1021/am400480k>.
- [39] M.K. Niranjan, J. Chakraborty, Synthesis of oxidation resistant copper nanoparticles in aqueous phase and efficient phase transfer of particles using alkanethiol, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 407 (2012) 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.05.007>.
- [40] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid–Liquid system, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 0 (7) (1994) 801–802. <https://doi.org/10.1039/C39940000801>.
- [41] J.-g. Yang, Y.-l. Zhou, T. Okamoto, T. Bessho, S. Satake, R. Ichino, M. Okido, Preparation of Oleic Acid-capped Copper Nanoparticles, *Chem. Lett.* 35 (10) (2006) 1190–1191. <https://doi.org/10.1246/cl.2006.1190>.
- [42] J.-g. Yang, S.-h. Yang, T. Okamoto, T. Bessho, S. Satake, R. Ichino, M. Okido, Synthesis of copper monolayer and particles at aqueous–organic interface, *Surface Science* 600 (24) (2006) L318–L320. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.10.014>.
- [43] J.-g. Yang, Y.-l. Zhou, O. Takeshi, I. Ryoichi, O. Masazumi, A new method for preparing hydrophobic nano-copper powders, *J Mater Sci* 42 (18) (2007) 7638–7642. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1899-9>.
- [44] L. Chen, D. Zhang, J. Chen, H. Zhou, H. Wan, The use of CTAB to control the size of copper nanoparticles and the concentration of alkylthiols on their surfaces, *Materials Science and Engineering: A* 415 (1-2) (2006) 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.09.060>.
- [45] P.K. Khanna, T.S. Kale, M. Shaikh, N.K. Rao, C.V.V. Satyanarayana, Synthesis of oleic acid capped copper nano-particles via reduction of copper salt by SFS, *Materials Chemistry and Physics* 110 (1) (2008) 21–25. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.01.013>.
- [46] J. Wen, J. Li, S. Liu, Q.-y. Chen, Preparation of copper nanoparticles in a water/oleic acid mixed solvent via two-step reduction method, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 373 (1-3) (2011) 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.10.009>.
- [47] N. Dadgostar, S. Ferdous, D. Henneke, Colloidal synthesis of copper nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system, *Materials Letters* 64 (1) (2010) 45–48. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.067>.
- [48] N. Dadgostar, Investigations on Colloidal Synthesis of Copper Nanoparticles in a Two-phase Liquid-liquid System. Masters Thesis, Waterloo, Ontario, 2008.
- [49] A.L. Stepanov (Ed.), *Optical Properties of Metal Nanoparticles formed by Ion Implantation and Modified by Laser Annealing*, Springer, Dordrecht, 2006.
- [50] M.P. Pileni, Optical properties of nanosized particles dispersed in colloidal solutions or arranged in 2D or 3D superlattices, *New J. Chem.* (1998) 693–702.
- [51] E.J. Zeman, G.C. Schatz, An accurate electromagnetic theory study of surface enhancement factors for silver, gold, copper, lithium, sodium, aluminum, gallium, indium, zinc, and cadmium, *J. Phys. Chem.* (91) (1987) 634–643.

- [52] J.Z. Zhang, Z.-l. Wang, J. Liu, S. Chen, G.-y. Liu, *Self-Assembled Nanostructures*, Springer US, Boston, MA, 2004.
- [53] da Silva, Anderson G. M., T.S. Rodrigues, A.L.A. Parussulo, E.G. Candido, R.S. Geonmonond, H.F. Brito, H.E. Toma, P.H.C. Camargo, Controlled Synthesis of Nanomaterials at the Undergraduate Laboratory: Cu(OH)<sub>2</sub> and CuO Nanowires, *J. Chem. Educ.* 94 (6) (2017) 743–750. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00185>.
- [54] C. Li, Y. Yin, H. Hou, N. Fan, F. Yuan, Y. Shi, Q. Meng, Preparation and characterization of Cu(OH)<sub>2</sub> and CuO nanowires by the coupling route of microemulsion with homogenous precipitation, *Solid State Communications* 150 (13-14) (2010) 585–589. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.12.039>.
- [55] X. Song, S. Sun, W. Zhang, H. Yu, W. Fan, Synthesis of Cu(OH)<sub>2</sub> Nanowires at Aqueous–Organic Interfaces, *J. Phys. Chem. B* 108 (17) (2004) 5200–5205. <https://doi.org/10.1021/jp036270w>.
- [56] S. Peng, Y. Lee, C. Wang, H. Yin, S. Dai, S. Sun, A facile synthesis of monodisperse Au nanoparticles and their catalysis of CO oxidation, *Nano Res.* 1 (3) (2008) 229–234. <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8026-3>.
- [57] Cook, M. M., Lander, J. A., Use of Sodium Borohydride to Control Heavy Metal Discharge in the Photographic Industry, *Journal of Applied Photographic Engineering* 5 (3) (1979) 144–147.
- [58] Wang, Francis, T., W.L. Jolly, A KINETIC STUDY OF THE INTERMEDIATES IN THE HYDROLYSIS OF THE HYDROBORATE ION, *Inorganic Chemistry* (1971).
- [59] V.K. LaMer, R.H. Dinigar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (11) (1950) 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>.
- [60] A. Baronov, K. Bufkin, D.W. Shaw, B.L. Johnson, D.L. Patrick, A simple model of burst nucleation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (32) (2015) 20846–20852. <https://doi.org/10.1039/c5cp01745a>.
- [61] K.N. Mochalov, V.S. Khain, G.G. Gil'manshin, Kinetic Study of the Intermediate Hydrolysis Steps of BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, *Kinetika i. Kataliz* 6 (3) (1965) 541–544.
- [62] W. Bierwerth, *Tabellenbuch Chemietechnik: Daten, Formeln, Normen, vergleichende Betrachtungen aus den Bereichen: allgemeine und technische Mathematik, Physik, Chemie, Verfahrenstechnik, Werkstoffkunde, Prozessleittechnik/MSR-Technik, Arbeitssicherheit*, 5th ed., Verl. Europa-Lehrmittel Nourney, Vollmer, Haan-Gruiten, 2005.
- [63] Institut für Mikrotechnik Mainz, *The Catalogue: chemical micro process technology made by imm*, Mainz, 2009 (accessed 8 March 2019).

## 5. CU/ZNO-NANOKATALYSATOREN

### 5.1. Einleitung

Nanomaterialien eignen sich auf Grund ihrer großen spezifischen Oberfläche hervorragend als Katalysatoren. Die Entwicklung heterogener Katalysatoren verwendet bereits seit langer Zeit Nanomaterialien, ohne diese immer explizit so zu benennen. Die katalytischen Vorgänge spielen sich zumeist auf der atomaren Ebene ab und die wirksamen Oberflächen sind häufig Metallpartikel im Nanomaßstab. So ist dies auch bei Cu/ZnO-Katalysatoren der Fall. Das Kupfer als aktives Zentrum liegt feinverteilt auf dem ZnO Träger bzw. Co-Katalysator vor. Dieses Material findet Anwendung als Katalysator für die Wasser-Gas-Shift Reaktion und in der Methanolsynthese aus Synthesegas. Letzteres Verfahren ist seit 100 Jahren im Interesse der Forschung und Industrie. [1,2] Seit den 1960er Jahren wird hierfür Cu/ZnO als Katalysator verwendet. Dies wurde dadurch möglich, dass Kohle durch Erdgas und Naphta als Quelle für Synthesegas abgelöst wurde, wodurch sich die Verunreinigungen an Chlor und Schwefel verringerten. Durch die Änderung des Katalysators war es möglich das Verfahren der Methanolsynthese vom ursprünglichen Hochdruckverfahren, bei 300 °C und einem Druck von 300 bar, auf eine Niederdruckverfahren mit lediglich 250 °C und 50 bar umzustellen. Seither ist die Methanolproduktion stetig angestiegen und hat eine Marke von mehr als  $110 \cdot 10^6$  jato bereits überschritten. [3] Methanol dient dabei nicht nur direkt als Lösemittel, sondern vor Allem als Basischemikalie für die Herstellung weiterer Stoffe der chemischen Industrie wie Ameisensäure, Formaldehyd oder Methyl-t-Butyl-Ether. [3] Gerade in den letzten Jahrzehnten hat die Bedeutung in der Kraftstoff- und Energieindustrie deutlich zugenommen. Methanol wird dabei entweder direkt als Kraftstoff eingesetzt, herkömmlichen Kraftstoffen zugesetzt oder weiter reagiert zu Kraftstoffen. Beispiele hierfür sind Bio-Diesel, Methanol-to-Gas-Verfahren oder Dimethylether.

#### 5.1.1. BioGo Prozess

Um die Forschung und Entwicklung an alternativen Wegen der Kraftstoffgewinnung zu fördern, unterstützte die Europäische Kommission im Rahmen der Seventh Framework Programms (FP7) das Projekt BioGo. Im Zeitraum von Dezember 2013 bis November 2017 sollte an der Umsetzung von regenerierbarer Biomasse zu Synthesegas und der anschließenden Umsetzung dessen zu Methanol und Biokraftstoffen geforscht werden. [4]

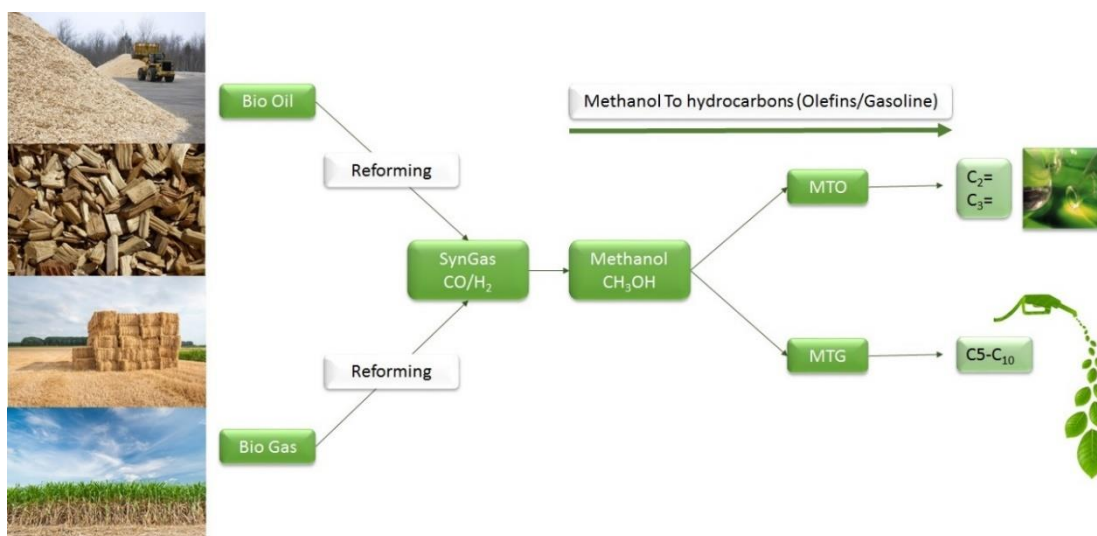


Abbildung 5-1: Schema der BioGo Zielsetzung [5]

Die Hauptaugenmerke lagen dabei auf der Erforschung neuer Katalysatoren für die einzelnen Syntheseschritte, der Entwicklung eines Prozesses, in den alle Teiglieder des Verfahrens eingebunden werden können und der Konzeptionierung als dezentrales System, um den Einfluss der Transportwege für die benötigte Biomasse zu reduzieren. Insgesamt beteiligten sich dreizehn Projektpartner an der Umsetzung der neun Work Packages des Projektes. Darunter auch das Fraunhofer IMM, das als Koordinator administrativ fungierte und in sieben der Work Packages involviert war. Die Arbeitspakete teilten sich auf zwei Hauptsäulen des Projektes auf, die Katalysatorentwicklung und die Prozessentwicklung.

Eines der Hauptziele des Projekts war die Entwicklung von Nanokatalysatoren und deren Herstellungsprozessen in einem industriellen Maßstab. Darunter auch ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung eines Katalysators für die Methanolsynthese aus Synthesegas. Der Nanotechnologie soll sich dabei bedient werden, um gezielt auf die Eigenschaften einwirken zu können, die ausschlaggebend sind für Katalysatoren: eine hohe Oberfläche, eine große Zahl an der Oberfläche wirksamer aktiver Zentren und spezielle Kristallstrukturen. Daneben sollte der entwickelte Katalysator sich gut in das ebenfalls zu entwickelnde Prozesssystem einbringen lassen und tolerant sein gegen typische Katalysatorgifte.

Durch die Nutzung der Mikrofluidik sollte eine Produktion im Pilot-Maßstab verwirklicht werden, in welchem sich der Katalysator dezentral im Kilogramm-Maßstab herstellen lässt.

Die Entwicklung dieser Nano-Katalysatoren sowie der Prozessentwicklung zur kontinuierlichen Herstellung werden in diesem Teil der Arbeit vorgestellt.

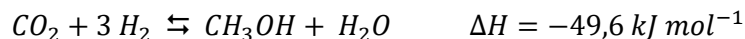
### 5.1.2. MeOH Synthese

Die Methanolsynthese ist seit langer Zeit gut untersucht. [2] Die Hauptreaktionen, mit denen das Synthesegas zu Methanol umgesetzt wird, sind in Formel 5-1 bis Formel 5-3 aufgeführt. Die relevanteste Reaktion Formel 5-1 zeigt auf, dass Synthese am besten unter erhöhtem Druck bei erhöhten Temperaturen stattfindet.

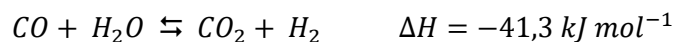
*Formel 5-1: Reaktionsgleichung der Methanolsynthese aus Kohlenmonoxid.*



*Formel 5-2: Reaktionsgleichung der Methanolsynthese aus Kohlendioxid.*



*Formel 5-3: Reaktionsgleichung der Wassergas-Shift-Reaktion.*

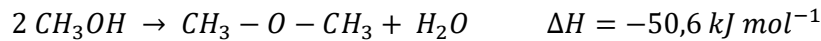


Zunächst wurde die Methanolsynthese nach dem Hochdruckverfahren mit einem ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysator bei 300 bar und 300 °C – 400 °C durchgeführt. Bevor in den 1960er Jahren die Firma ICI das Niederdruckverfahren mit einem Cu/ZnO Katalysator bei 200 °C – 300 °C entwickelte. [6] Dieses konnte nicht nur auf Grund der moderateren Prozessbedingungen weniger energieintensiv durchgeführt werden, auch die Selektivität für Methanol konnte so gesteigert werden. Dies liegt darin begründet, dass die Entstehung der Nebenreaktionen vor allem thermodynamisch begünstigt ist. Eine niedrigere Prozesstemperatur fördert als den Erhalt des gewünschten Produkts. Die hauptsächlichsten

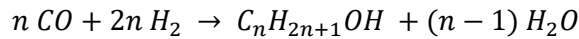
## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

Nebenprodukte bei der Methanolsynthese sind Dimethylether, höhere Alkohole, Methan und andere Kohlenwasserstoffe sowie Ruß. Als weitere Nebenprodukte entstehen dabei CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.

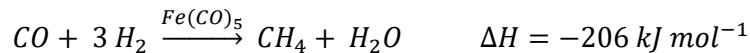
*Formel 5-4: Reaktionsgleichung zur Dimerisierung von Methanol.*



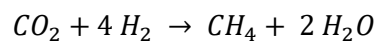
*Formel 5-5: Reaktionsgleichung für höhere Alkohole.*



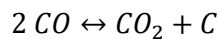
*Formel 5-6: Reaktionsgleichung der Methanisierung von Kohlenmonoxid.*



*Formel 5-7: Reaktionsgleichung der Methanisierung von Kohlendioxid.*



*Formel 5-8: Reaktionsgleichung des Boudouard-Gleichgewichts.*



Um die Entstehung der Nebenprodukte weiter einzudämmen, sollte die Kontaktzeit mit dem Katalysator bzw. mit dem heißen Reaktor möglichst verkürzt werden. Dies wird durch den niedrigeren Druck des Niederdruckverfahrens begünstigt, welches höhere Volumendurchsätze ermöglicht. Zusätzlich werden für den Prozess mehrere dünne Katalysatorschichten verwendet, die adiabatisch betrieben werden. Dadurch wird die Kontaktzeit mit dem jeweiligen Katalysator kurz gehalten. Zwischen den Schichten wird der Produktstrom gekühlt und mit Kaltgas gequenchet.

Am Katalysator spielen sich dabei folgende Teilschritte ab:

- Diffusion der Edukte zum Katalysator
- Adsorption von CO und H<sub>2</sub> an die Katalysatoroberfläche
- Reaktion zu CH<sub>3</sub>OH
- Desorption von CH<sub>3</sub>OH

Wegen der Erhöhten Temperatur und der höheren Gasdichte durch den Druck von etwa 50 bar, stellt die Diffusion hin zum Katalysator kein Problem dar. Sie verlaufen schnell und daher nicht geschwindigkeitsbestimmend.

Bedeutender sind die Adsorptionsvorgänge an der Katalysatoroberfläche. Diese erfolgen nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. [7,8] Dabei wird davon ausgegangen, dass Wasserstoff an den Kupferanteil des Katalysators adsorbiert, während Kohlenstoffmonoxid bzw. Kohlenstoffdioxid an den Zinkanteil adsorbieren. [9,10] Dabei wurde festgestellt, dass vor allem die verfügbare Kupferoberfläche ausschlaggebend ist für die Produktivität des Katalysators. [11]

An der Oberfläche erfolgt die Reaktion zu Methanol in mehreren Teilschritten. Zunächst wird die adsorbierte Carbonylgruppe durch eine erste Hydrierung zum Formyl reduziert. [12] Es folgen zwei weitere Hydrierungen an der Oberfläche hin zum Methoxid. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt scheint die Reaktion dieser Methoxy-Gruppe mit einem letzten Wasserstoff hin zum Methanol zu sein. [7] Damit es dazu kommen kann, dass der Wasserstoff mit dem Kohlenstoffmonoxid reagiert, ist es notwendig, dass die beiden Adsorptionszentren nahe genug beieinander liegen. Denn es kommt erst durch einen sogenannten H<sub>2</sub>-Spillover dazu, dass es zu einer Reaktion kommen kann. [13] Dieser

Spillover kommt dadurch zustande, dass Kupfer und Zink eine Mischphase bilden. [14] Während der Kalzinierung des Katalysators kommt es durch den Kirkendall-Effekt dazu, dass sich sowohl eine Messinglegierung ausbildet als auch  $\text{ZnO}_x$ . [15,16] Diese liegen in einer Core-Shell-Struktur vor, wobei das Kupfer von Messing und der  $\text{ZnO}_x$  Schicht eingehüllt wird. Gerade diese Schicht mit vorhandenen Sauerstofffehlstellen ist ausschlaggebend für die Aktivität des Katalysators und die Selektivität für Methanol. [15]

Damit es während der Kalzinierung zur Ausbildung der entscheidenden Mischphasen kommen kann, ist es hilfreich, wenn die beiden Metalle möglichst homogen verteilt vorliegen. An dieser Stelle kann die Nanotechnologie Hilfsstellungen bieten um die jeweiligen Phasen gezielt mit enger Größenverteilung herzustellen, damit es nicht zu lokalen Überschüssen eines Elements kommt. Auch kann durch die Praktiken der Nanotechnologien die Größe der beiden Komponenten eingestellt werden, um bisher vorhandene Größen noch zu unterschreiten.

Von aktuellen Cu/ZnO-Katalysatoren wird erwartet, dass sie eine Lebensdauer von mindestens drei Jahren aufweisen. Es werden jedoch mittlerweile auch Lebensdauern von sechs bis acht Jahren erreicht. Als Hauptursache für den Verlust der Aktivität wurde dabei das langsame Sintern der Kupferphase ausgemacht. [17] Begünstigt wird dieses Sintern vor Allem durch eine Verunreinigung mit Chlor im Synthesegasstrom, wodurch sich Kupferchloride ausbilden können, welche eine deutlich niedriger Schmelztemperatur aufweisen als Kupfer oder seine Oxide. [18] Ebenfalls schädlich auf den Katalysator wirkt sich Schwefel aus, welcher direkt als Katalysator Gift wirkt. Außerdem besteht die Gefahr der Deaktivierung durch Fouling durch entstandenen Kohlenstoff der über das Boudouard-Gleichgewicht zusammen mit Kohlenstoffdioxid entstehen kann.

## 5.2. State of the Art

### 5.2.1. Katalysatorherstellung

Der Cu/ZnO Katalysator wird bereits seit längerer Zeit im industriellen Maßstab hergestellt. Dies geschieht üblicher Weise durch eine Co-Fällung der beiden Komponenten. Die wichtigsten Schritte dieses Verfahrens sind: [19]

- Lösen und Mischen der Eduktsalze
- Fällung mittels Base
- Altern der Fällungssuspension
- Filtrieren und Waschen
- Trocknen
- Kalzinieren

Als Lösung der Eduktsalze werden meist Nitrate in Wasser verwendet, da diese eine gute Löslichkeit aufweisen und eine Verunreinigung des Katalysators mit typischen Katalysatorgiften wie Chlor oder Schwefel vermieden wird. Durch das Lösen beider Komponenten in einem Medium, ist eine Durchmischung auf molekularer Ebene gewährleistet.

Die Fällung wird eingeleitet durch Mischen mit einer zweiten wässrigen, alkalischen Lösung. Als Base werden hierzu Natriumhydroxid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat oder eine Mischung verwendet. Um einen gleichmäßigen Niederschlag zu erzeugen, wird der pH-Wert während der Fällung möglichst konstant bei 7 gehalten.

Cu und Zn fallen bei allen verwendeten Fällungsmitteln als Hydroxid bzw. als Hydroxy-Carbonat aus. Das Produkt der Fällung liegt in verschiedenen Kristallformen vor. Direkt nach dem Niederschlagen überwiegt die Georgeit ( $(\text{Cu}, \text{Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) Phase. Durch eine weitere Alterung des Niederschlags kommt es zum Ausgasen von  $\text{CO}_2$  und zu Umlagerungen, so dass sich je nach Alterungszustand erst Rosasit (Zink Malachit)  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  mit hohem Kupfergehalt und Aurichalcit  $(\text{Cu}, \text{Zn})_5[(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_2$  bilden und später eine einheitliche Rosasit Phase  $(\text{Cu}, \text{Zn})_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$  mit ausgewogenem Kupferanteil. [20] Das Altern ist daher ein entscheidender Teilschritt bei der Herstellung des Katalysators, da sich gezeigt hat, dass eine möglichst homogenen Kristallphase die spätere Leistung des Katalysators begünstigt. [21]

Das anschließende Filtern und Waschen dient dem Entfernen von Nebenprodukten und restlichen Edukten. Gewaschen wird üblicher Weise mit Wasser von neutralem pH-Wert.

Der Schritt des Trocknens dient nicht nur der Entfernung von Feuchte, sondern auch dem Abspalten und Abführen von Kristallwasser. Es ist die erste Wärmebehandlung und wird gefolgt von einem Temperaturprogramm, das meist aus mehreren Stufen besteht und dem Kalzinieren des Feststoffs dient. In den meisten Fällen liegt der fertige Katalysator als Oxid vor. [22]

Der Katalysator wird vor dem eigentlichen Gebrauch im Reaktor wieder mit Wasserstoff reduziert, so dass als wirksamer Katalysator Cu/ZnO zum Einsatz kommt. Dabei hat die Kupferphase eine Größe von ungefähr 10 nm. [23,24] Die Größe des ZnO bewegt sich in einer ähnlichen Größenordnung.

### 5.2.2. Up-scaling

Soll der klassische Prozess der Cu/ZnO-Katalysatorherstellung genutzt werden, um größere Mengen an Material zu produzieren, kann es zu einigen Schwierigkeiten kommen. Vorn an steht dabei die Schwierigkeit der konstanten Fällung großer Mengen an sich. [25] In großen Volumen ist es bedeutend umständlicher dafür zu sorgen, dass eine zeitnahe vollständige Durchmischung vorherrscht. Daher ist mit räumlichen Gradienten bezüglich Konzentration, Temperatur und pH-Wert zu rechnen. Darüber hinaus kommt es durch die Umsetzung der Edukte auch zu einer zeitlichen Veränderung der chemischen Potentiale, des Feststoffgehaltes und des Gesamtvolumens. Jedes zugeführte Volumen an Base trifft also zu jedem Zeitpunkt auf individuelle Bedingungen. Das macht die Kontrolle über den Fällungsprozess sehr diffizil. Daneben sind auch hohe Investitionskosten für den Umgang mit großen Volumen nötig, um den Fällungsprozess im Batch-Reaktor hoch zu skalieren. [26]

### 5.2.3. Flow Chemistry

Abhilfe kann der Einsatz von kontinuierlichen Verfahren schaffen. Dadurch verringert sich das zu einem Zeitpunkt zu handelnde Volumen. Mischungsprozess lassen sich deutlich einfacher bewerkstelligen, da nicht das gesamte Reaktionsvolumen auf einmal homogenisiert werden muss, sondern nur ein kleines Aliquot. Dieses lässt sich deutlich schneller durchmischen, so dass es nicht mehr zu Konzentrations-, Temperatur- und pH-Wertdifferenzen im Mischungsvolumen kommt. Es entfällt die zeitliche Änderung des chemischen Potentials, des Feststoffgehaltes und des Gesamtvolumens während der Mischung. Bei einer schnellen Reaktion wie der Hydroxid- bzw. Carbonat-Fällung kann im Mischer von einer sprunghaften Änderung dieser Eigenschaften ausgegangen werden. [27,28]

Statt der räumlichen Varianz von Konzentration, Temperatur und pH-Wert, müssen diese zeitlich kontrolliert werden. Das heißt, dass durch Prozesskontrolle gewährleistet werden muss, dass sich die Bedingungen im Mischer nicht ändert. Die Konzentrationen im Mischer und die daraus resultierenden

stöchiometrischen Verhältnisse werden nicht nur durch die vorgelegten Eduktkonzentrationen bestimmt, sondern vor Allem durch die geförderten Eduktströme.

Fällungsreaktion führen naturgemäß zur Feststoffbildung während der Reaktion. Das Auftreten einer festen Phase lässt sich in Batch-Verfahren durch die Wahl eines geeigneten Rührwerks einfach handhaben. Fluidik-Prozesse und vor allem statische Mischer können jedoch Herausforderungen beim Umgang mit Feststoffen haben. Dazu gehören Verstopfung durch die Bildung einer zu großen Korngröße, Verringern des Durchflussquerschnitts durch Ablagerungen und das Niederschlagen der Festphase was zu verlangsamtem oder gestopptem Fließen der Partikel führt. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden sollten Fällungsreaktionen nur mit hohen (turbulenten) Flussraten und niedriger Feststoffkonzentration durchgeführt werden. Zudem kann es hilfreich sein, durch Additive wie Tenside die Korngröße klein zu halten und die Partikel stabil zu dispergieren.

Der Alterungsprozess auf der anderen Seite läuft sehr langsam ab. Hierfür ist entweder eine sehr lange Verweilstreck nötig oder eine verlangsamte Flussgeschwindigkeit. Letzteres kann durch die Vergrößerung des Rohrleitungsquerschnitts erreicht werden, dies führt jedoch dazu, dass sich das Strömungsprofil ändert, was durch den vorhandenen Feststoffanteil zu den aufgeführten Schwierigkeiten führen kann. Eine Alternative ist das Sammeln der frisch im Flow gefällten Reaktionslösung in einem gerührten Zwischenbehälter. Dies würde jedoch wieder die Größe eines Batches vorgeben und in einem Scale-Up würden entsprechende Investitionskosten anfallen.

Das anschließende Trocknen lässt sich in einem kontinuierlichen Verfahren am besten mit einem Sprühtrockner bewerkstelligen. Dies ist jedoch nur dann zweckdienlich, wenn die Alterung zuvor auch im Durchfluss durchgeführt wurde. Sonst bietet sich das Abfiltrieren des gealterten Batches an, mit anschließender Trocknung im Ofen. Dies ist deutlich weniger Energieintensiv, da das Lösemittel so nicht durch Verdampfen entfernt werden muss. Die Verwendung eines konventionellen Ofens bietet sich auch daher an, da der Vorgang des Kalzinierens ebenfalls ein langsamer, zeitintensiver Prozess ist, welcher dann im gleichen Ofen durchgeführt werden kann.

### **5.2.4. Mögliche alternative Syntheserouten für Cu/ZnO-Katalysatoren**

Auch bei einem so lange untersuchten Prozess wie der Herstellung des Cu/ZnO-Katalysators für die Methanolsynthese bietet es sich an andere Synthesemöglichkeiten in Betracht zu ziehen. Gerade in der Erforschung der Entstehung der aktiven Zentren kann es von Interesse sein, diese in einem anderen System zu untersuchen. Alternative Lösungsmittel oder Fällungsreagenzien können bereits zu anderen Zusammensetzungen des Katalysators führen. Dabei ist besonders interessant, ob sich durch die Umstellung des Verfahrens alte Grenzen durchbrechen lassen und ob die Performance des Katalysators beeinflusst wird.

Gerade auch der aufstrebende Zweig der Nanotechnologie eröffnet neue Möglichkeiten neue Synthesewege für Materialien und Komposite zu ergründen. Die Hauptvorteile der Nanotechnologie, ist das gezielte Herstellen von Größen, Größenverteilungen, Oberflächen und Oberflächenmodifikationen. Gerade die letzten beiden Punkte spielen für Katalyse meist eine zentrale Rolle.

Nachfolgend werden einige alternative Methoden aufgeführt, die in der Literatur zum Thema Cu/ZnO-Methanolkatalysator zu finden sind. Sie werden mit dem klassischen Katalysator verglichen und ihre Vor- und Nachteile aufgeführt.

#### **5.2.4.1. Oxalatfällung**

Dem klassischen Verfahren am ähnlichsten ist die Fällung als Oxalate. Diese ist bereits seit Mitte der 1990er Jahren für die Herstellung von Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren untersucht. [29,30] Dabei werden die Katalysatorkomponenten ebenfalls als Salze gelöst, gemischt und anschließend durch die Zugabe einer weiteren Lösung gefällt. Als Fällungsmittel dient dabei jedoch Oxalsäure, wodurch die Komponenten als Oxalate ausfallen. Diese Salze sind in vergleichbar geringem Maße löslich, wie die Carbonate und Hydroxide die sonst bei der Fällung zum Einsatz kommen. Wie beim konventionellen Verfahren auch, fällt bei der Oxalatfällung nicht direkt der fertige Katalysator aus, sondern ein Präkursor, welcher erst durch Kalzinieren zum eigentlichen Katalysator zerfällt. [31] Das Verfahren kann sowohl im wässrigen [29] als auch in Alkoholen [30] ausgeführt werden. Wobei sich in Ethanol durch die besondere Struktur der Oxalate und der Wechselwirkung mit dem Lösemittel ein Gel bildet. [29] Dieses Verfahren wird daher auch Gel-Fällung genannt. Die Stabilität und Viskosität dieses Gels ist abhängig von der Konzentration und den verwendeten Lösemitteln aber auch von der Dauer der Zugabe, also den Reaktionsbedingungen. [32,33] Durch die Oxalatfällung lassen sich ZnO Partikel mit einer Größe von etwa 10 nm erreichen. [32] Die verwendeten Konzentrationen sind die gleichen wie bei der klassischen Co-Fällung mit Carbonaten. Ob die Alterung des Gels eine Rolle bei der späteren Leistungsfähigkeit des Katalysators spielt, ist für das Oxalatsystem noch nicht so eindringlich untersucht, wie bei den Carbonaten. Was hingegen untersucht wurde, sind der Einfluss der Waschung [30] und der Wärmebehandlung [34].

Im direkten Vergleich mit Katalysatoren, die nach der herkömmlichen Fällungsmethode hergestellt wurden, schneiden die Oxalat-Katalysatoren etwas besser ab. [29] Es muss jedoch angemerkt werden, dass der Vergleichskatalysator kein industrielles Produkt war, sondern von Deng et al. selbst gefällt wurde. Auch kam für die Versuche nicht Synthesegas zum Einsatz, sondern ein Reaktionsgas aus CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>.

Aus verfahrenstechnischer Sicht besteht gegenüber der klassischen Co-Fällung der Vorteil, dass nach der Zugabe der Oxalsäure ein Gel entsteht. Die entstandenen Feststoffe liegen also nicht als Niederschlag vor, der sich in einem Behälter oder einer Kapillare am Boden absetzt. Vielmehr liegt ein stabilisiertes System vor, das sich wie eine Phase verhält. Dadurch lässt sich das Oxalat-Gel fördern, ohne dass sich bei verringerter Flussrate Feststoffe absetzen und es so zu Ablagerungen und Verstopfungen kommt. Die Verwirklichung in einem kontinuierlichen Verfahren lässt sich daher in Bezug auf Niederschlag innerhalb der Rohrleitungen einfacher bewerkstelligen. Wobei durch die erhöhte Viskosität mit einem höheren Förderdruck und dadurch höheren Energiekosten zu rechnen ist.

#### **5.2.4.2. Kolloidchemie**

Einige Stellen untersuchen die direkte Herstellung nanopartikulärer Materialien für den Einsatz als Methanolkatalysator. Häufig wird sich dabei neuer Methoden oder ungewöhnlicher Einsatzstoffe bedient. Auch eine Synthese in einer organischen Umgebung ist zunehmend anzutreffen. Einige der so hergestellten Katalysatoren werden nicht für die Synthese in der Gasphase entwickelt, sondern für eine Anwendung als Katalysator-Slurry.

#### **Imprägnation und Reduktion**

Lin et.al. stellten eine Methode vor, bei welcher der Katalysator direkt in die Kanäle eines Mikroreaktors aufgewachsen wird. [35] Dazu werden zunächst ZnO Keime auf der Innenseite der Mikrokanäle aufgebracht, auf welchen dann mittels Chemical Bath Deposition ZnO Stäbchen aufwachsen werden. Diese ZnO-Stäbchen werden mit einer Kupfernitratlösung in Ethylenglycol getränkt. Durch Erhitzen wird das Kupfer zu Kolloiden reduziert, die sich auf den Stäbchen niederschlagen.

Der Katalysator wurde nicht für die Methanolsynthese hergestellt, sondern für die verwandte Methanolreformierung. Bei dieser zeigte der Katalysator eine vergleichbare Aktivität wie ein industrieller Vergleichskatalysator. Als Vorteil gegenüber dem herkömmlichen System zeigte sich eine geringere Abnahme der katalytischen Leistung über die Versuchsdauer.

Der Nachteil dieses Verfahrens ist die Abhängigkeit von einer vorhandenen Fläche zum Aufwachsen der Stäbchen. So kann die Synthese nur im späteren Reaktor ausgeführt werden und die Produktion größerer Mengen an Katalysator auf Vorrat ist nicht möglich. Auch ein Scale-Up gestaltet sich schwierig, da für einen ausreichenden Kontakt mit dem Katalysator immer Mikrokanäle notwendig sein werden.

### **Solvothermal**

Die pyrolytische Zersetzung von organometallischen Komponenten ist eine weitverbreitete Methode zur Herstellung kleiner metallischer Partikel. Es wurde Möglichkeiten aufgezeigt, ZnO Pyramiden herzustellen an deren Spitze oder Basis sich andere Metalle anlagern.[36,37] Die auf diese Weise hergestellten ZnO Partikel weisen eine Größe von 20 – 100 nm auf. Die angelagerten Metallpartikel sind etwa eine Größenordnung kleiner, also ungefähr 5 nm groß. Damit liegt die Größe der Metalle etwas unter der aktuellen Größe der Kupferphase des kommerziellen Katalysators. Das ZnO ist jedoch deutlich größer.

Diese Cu/ZnO-Nanopyramiden wurden bisher noch nicht in der Methanolsynthese eingesetzt, zeigten jedoch katalytische Wirkung als Photokatalysator. [36,37]

Für die Herstellung wird entweder das Metall zuerst im organischen mit TBAB reduziert [36] oder zusammen mit dem Organo-Zink zersetzt. [37] Für die Bildung der ZnO-Pyramiden wird  $Zn(OAc)_2$  in hochsiedenden Lösemitteln wie Dodecanol, Oleylamin und Ölsäure bei 140°C – 250 °C pyrolysiert. Diese langkettigen Lösemittel dienen gleichzeitig als Liganden und gewährleisten eine kleine Größe und enge Größenverteilung. Die gesamte Synthese wird dabei unter inerten Bedingungen durchgeführt.

Der Nachteil der Synthese ist vor Allem die geringe Löslichkeit von Zn-Salzen in den benötigten Lösemitteln bei Raumtemperatur. Dies macht es unmöglich das Verfahren sinnvoll in ein kontinuierliches Verfahren zu überführen. Auch benötigt die thermische Zersetzung eine größere Menge an Energie. Auch ein Scale-Up ist schwierig, da hierbei die Wärmeverteilung während der Pyrolyse zu einer weiteren Partikelgrößenverteilung führt.

Dennoch zeigen die beiden Arbeiten auf, dass die beiden Komponenten eines Metall-ZnO-Katalysators auch getrennt voneinander synthetisiert werden können und dennoch in einem wirksamen Katalysator resultieren. Gerade die Synthese der Metallpartikel bei Ranasingha et. al. ähnelt dem in Kapitel 4 entwickelten Ansatz zu Synthese von Kupferpartikeln.

Alternative Ausgangsstoffe für die thermische Zersetzung von Cu- und Zn-Präkursoren verwendeten Schröter et.al. [38] In ihrer Arbeit wurden  $\text{Cu}(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_2$  und Diethylzink sukzessive in Squalen zersetzt. Dabei entstanden isolierte Cu/ZnO Partikel von 1 – 3 nm Größe.

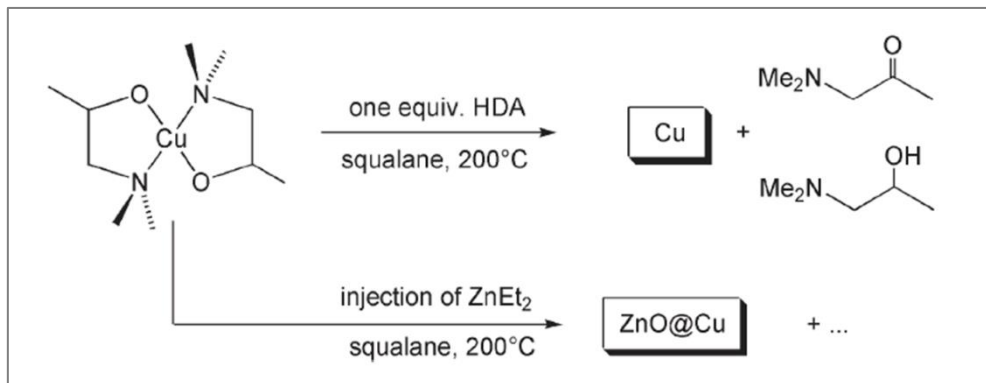


Abbildung 5-2: Synthese von Cu/ZnO-Nanokatalysatoren nach Schröter et. al. [38]

Die hergestellten Partikel wurden im Flüssigphasenprozess auf ihre Aktivität bei der Methanolsynthese getestet. Abbildung 5-3 zeigt, dass die Aktivität vergleichbar ist mit dem herkömmlichen Katalysator. Interessant dabei ist jedoch, dass die hergestellten Katalysatoren bei einem höheren ZnO aktiver sind.

Sample	Productivity/ $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$	Activity (%)
HDA/Cu	9	0.4
ZnO/Cu (25 : 75)	1371	58.5
ZnO/Cu (50 : 50)	1971	84.1
Ternary reference catalyst 50 CuO/35 ZnO/15 $\text{Al}_2\text{O}_3$	2342	100

Abbildung 5-3: Aktivität der von Schröter et. al. hergestellten Katalysatoren bei der Methanolsynthese im Flüssigphasenprozess. [38]

Die Aktivität dieser Kolloide scheint vielversprechend zu sein. Jedoch gibt es Punkte, die hinderlich daran sind, sie in einen industriellen Maßstab zu überführen. Die Entzündlichkeit von Diethylzink macht die Durchführung dieser Synthese nur unter sehr inerten Bedingungen gefahrlos. Auch die Bereitstellung der Kupferquelle stellt ein Problem dar, da es sich nicht um eine Standardchemikalie handelt, die in größeren Mengen auf dem Weltmarkt vorhanden ist.

Zwei weitere Probleme zeigen sich aus verfahrenstechnischer Sicht auf. Die Zersetzung der beiden Komponenten jeweils bei 200 °C durchgeführt, dies ist sehr energieintensiv. Auch wird das Diethylzink in der Veröffentlichung schnell in das heiße Lösemittel injiziert. Für größere Ansätze stellt sich hier das schnelle homogenisieren als Problem dar.

Doch auch hier zeigt sich erneut, dass die Erzeugung eines wirksamen Cu/ZnO Katalysator mit zeitlich getrennter Synthese der beiden Komponenten möglich ist.

### Co-Reduktion

Weitere Verfahren zur Produktion von Cu-Kolloiden für die Methanolsynthese werden bereits seit längerem erforscht. 2005 begannen Schütt et.al. mit Arbeiten an organo-aluminium stabilisierten Cu-Partikeln. [39] Die Synthese erfolgt als Reduktion von  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  in THF durch die Zugabe von Trialkylaluminium. Auf diese Weise hergestellte Partikel weisen eine Größe von etwa 4,5 nm auf und sind damit kleiner als im herkömmlichen Katalysator. Auch ohne die Anwesenheit von ZnO zeigten die hergestellten Cu-Kolloide eine Aktivität für die Methanolsynthese im Flüssigphasen Prozess. Eine Untersuchung eines klassischen Katalysators unter gleichen Bedingungen wurde jedoch nicht durchgeführt, so dass keine Aussage über einen Vergleich getroffen werden kann.

Fischer et.al. zeigten eine Synthese von Cu/ZnO und Cu/Al Partikeln auf, bei der die entsprechenden Metalle als Stearate in Squalen suspendiert wurden um anschließend mittels Wasserstoffes unter Druck reduziert zu werden. [40] Die Partikelgröße wurde aus TEM Aufnahmen zu etwa 13 nm bestimmt. Die katalytische Aktivität zur Produktion von Methanol wurde, wie bei den anderen kolloidalen Synthesen, im Flüssigphasen Prozess durchgeführt. Dabei zeigte sich eine Mischung von Cu/ZnO im Verhältnis 50:50 eine Methanol Produktivität, die mit dem Vergleichskatalysator aus gefälltem Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  vergleichbar ist.

Sample	Productivity at 493 K [ $\mu\text{mol}_{\text{CH}_3\text{OH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ]
Cu-Zn stearate (50:50)	6408
Cu-Al stearate (50:50)	2280
Cu/ZnO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ powder	6222

Abbildung 5-4: Aktivität der von Fischer et. al. reduzierten Kolloide im Flüssigphasenprozess im Vergleich zu einer Referenz. [40]

Jedoch ist die Reduktion mittels Wasserstoffes in mehreren Schritten, bei hoher Temperatur über viele Stunden ein Verfahren, dass sich nur schwer wirtschaftlich rechnet. Obwohl anzumerken ist, dass dabei auf einen kontinuierlichen Rührbehälter zurückgegriffen werden kann, so dass der apparative Aufwand gering ist. Gegenüber anderen Verfahren zur Herstellung von Cu-Nanopartikeln für die Methanolsynthese ist außerdem vorteilhaft, dass die Ausgangsstoffe nicht luftempfindlich sind.

Die Gruppe um Fischer et.al. zeigte eine weitere Möglichkeit auf einen Cu/ZnO-Katalysators in kolloidaler Form zu synthetisieren. [41] Dabei wird in einem ersten Schritt ZnO pyrolytisch in heißem Hexadecylamin mit einer Größe von 5 nm hergestellt. Auf diese fertigen Partikel wird in einem zweiten Schritt Kupfer durch die Photoreduktion von  $\text{Cu}(\text{OCHMeCH}_2\text{NMe}_2)_2$  abgeschieden. Durch optische Methoden wurde die Bildung einer festen Cu/ZnO-Bindung festgestellt.

Die Hergestellten Partikel wurden nicht in einer Methanolsynthese getestet.

Die Arbeit zeigt jedoch auf, dass es möglich ist einen kolloidalen Cu/ZnO Katalysator auch in einem mehrschrittigen Verfahren, mit einer getrennten Synthese der beiden Komponenten, in benötigter Form herzustellen.

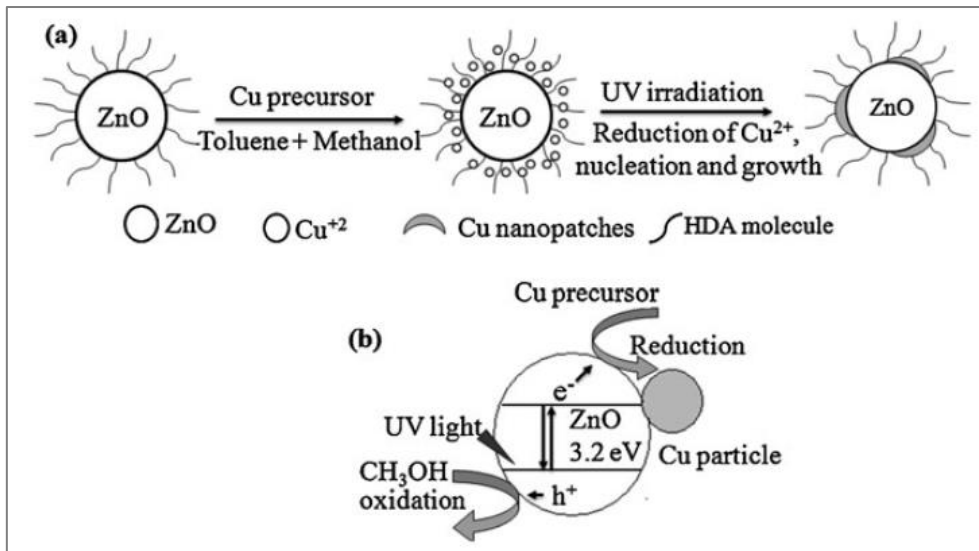


Abbildung 5-5: a) Schema der Erzeugung und b) Mechanismus der Bildung der Cu/ZnO-Nanopartikel nach Fischer et. al. [40]

In ihrer Dissertation stellte Wang Cu-Kolloide auf verschiedenen Wegen, mit unterschiedlichen Stabilisatoren und Zusatzkomponenten her. [42] Dazu zählten die oben erwähnten Cu- Organoaluminium Partikel und die Alkylzink stabilisierten Partikel. Daneben stellte sie auch reine, aminstabilisierte Cu-Nanopartikel im organischen her. Dazu wurde Cu(acac)<sub>2</sub> in THF in Anwesenheit von Dodecylamin mittels NaBH<sub>4</sub> reduziert. Diese Partikel wiesen eine Größe von 3-5 nm auf.

Die hergestellten Katalysatoren wurden auf ihre Aktivität bei der Methanolsynthese getestet. Dies geschah sowohl im Flüssigphasenprozess als auch in Pulverform in der Gasphase. In der Flüssigphase zeigten einige der Hergestellten Kolloide eine deutlich höhere Produktivität, bezogen auf die Masse an Kupfer, als der Vergleichskatalysator KATALCO<sub>JM</sub> 51-8, ein kommerzieller Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator.

Die reinen aminstabilisierten Cu Partikel zeigten hierbei keine Aktivität. Für den Test in der Gasphase wurden die Katalysatoren nochmals auf einen Träger aufgebracht. Auch hier konnten die Kolloide aus Cu/Zn und aus Cu/Al auf ZnO bzw. auf ZrO gute Ergebnisse erzielen, obwohl die Produktivität des Vergleichskatalysators nicht erreicht wurde. Die reinen Cu Partikel wurden in dieser Reihe nicht überprüft.

Die Arbeit zeigt, dass sich Kolloidale Cu Partikel auch in der Gasphase als mögliches Katalysatormaterial eignen und dass die Ergebnisse aus den Flüssigphasen und den Gasphasen Versuchen vergleichbar sind.

Eine weitere mögliche Synthese kolloidaler Cu/ZnO-Partikel für die Methanolsynthese führten Brown et. al. auf. [43] Dabei synthetisierten auch sie die ZnO und Cu Nanopartikel in zwei getrennten Schritten mit unterschiedlichen Liganden. Während die ZnO Partikel durch die Zugabe von Wasser zu einer organischen Lösung von Organozink gebildet werden, wird das Cu mittels Hydrazin in Squalen reduziert. Beide Synthesen liefern Partikel mit einer Größe von etwa 4 nm.

Die beiden Kolloide wurden vor dem katalytischen Test im Flüssigphasenprozess nicht weiter miteinander reagiert. Die Hergestellten Katalysatoren zeigen Aktivität, die je nach gewählten Liganden den verwendeten kommerziellen Katalysator übertrifft. Hervorzuheben ist dabei, dass bei den kolloidalen Partikeln ein deutlicher höherer Anteil an ZnO zum besten Ergebnis führt, als dies beim klassischen Co-Fällungs-Katalysator der Fall ist.

Catalyst system	ZnO : Cu (w/w)	Activity / $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
Ternary reference	35 : 65	7371
Cu(0)(stearate)	0 : 100	<1
ZnO (stearate)	100 : 0	<1
<b>1</b>	25 : 75	3201
<b>1</b>	35 : 65	5611
<b>1</b>	50 : 50	4931
<b>1</b>	65 : 35	6275
<b>1</b>	75 : 25	2728

Abbildung 5-6: Aktivität bei der Methanolsynthese im Flüssigphasenprozess für Cu und ZnO Kolloide hergestellt nach Brown et. al. im Vergleich zu einem Referenzkatalysator. [43]

### 5.2.4.3. Bewertung der alternativen Methoden zur Synthese von Cu/ZnO

Die aufgeführten Publikationen zeigen die Möglichkeit und das Potential von kolloidal hergestellten Cu/ZnO Katalysatoren auf. Dabei zeigt sich, dass es möglich ist, die beteiligten Komponenten getrennt voneinander zu synthetisieren und dennoch einen wirksamen Katalysator zu produzieren. Dieser Umstand wird sich in der vorliegenden Arbeit zunutze gemacht. Bereits in Kapitel 4 wurde die ein Prozess für die kontinuierliche Produktion von metallischen Cu-Nanopartikeln aufgeführt. Diese Cu<sup>0</sup>-Partikel dienen als Basis für die Entwicklung eines Cu/ZnO Katalysators. Dabei werden die beiden Komponenten zunächst getrennt voneinander synthetisiert, anschließend zusammengeführt und zum finalen Katalysator kalziniert.

Da für den Kupferanteil des Katalysators bereits eine Synthese besteht, wird im nachfolgenden Kapitel zunächst eine passende Synthese für ZnO bzw. einen Zn-Präkursor untersucht. Wichtig dabei sind die Kompatibilität zu den Lösemitteln der Cu<sup>0</sup>-Synthese und die Skalierbarkeit in einen vergleichbaren Maßstab.

ZnO ist ein in der Literatur für Nanomaterialien häufig untersuchtes Material. Daher ist auch hier die Spanne der Herstellungsmöglichkeiten weit und gut untersucht. Kolodziejczak et. al. Zeigten in ihrem Review die große Variation der Syntheserouten für diese Material auf. [44] Darunter fallen unterschiedliche Fällungen, solvothermale Verfahren, Emulsionsverfahren, die Sol-Gel Methode, Mikrowellentechnik oder mechano-chemische Anwendungen.

Den meisten dieser Methoden ist gemein, dass dabei das ZnO nicht direkt synthetisiert wird, sondern zunächst ein Zwischenprodukt entsteht. Dieses wird während der nachfolgenden thermischen Behandlung dann zu ZnO umgesetzt, indem es sich zersetzt.

### Wässrige Fällung

Dies gilt auch für die klassische Fällungsmethode. Bei dieser wird eine, meist wässrig, gelöstes Zinksalz basisch als  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  gefällt. Wird als Fällungsmittel Natriumhydroxid ohne weitere Hilfsstoffe verwendet, kommt es üblicherweise zum schnellen Niederschlag und zur Bildung von Partikeln im  $\mu\text{m}$ -Maßstab mit einer breiten Größenverteilung. [45] Obwohl der Aufwand bezüglich der eingesetzten Chemikalien und Verfahrensschritte gering ist, haben die Fällungsbedingungen großen Einfluss auf die Morphologie der entstehenden Partikel. Die Zugaberate an Base, der pH-Wert die Temperatur und die Konzentration müssen überwacht werden. Zudem können bei einer Bedingung mehrere Größenfraktionen und Strukturen entstehen. [46] Wegen der schlechten Reproduzierbarkeit, der großen Partikelgröße und der möglichen Probleme mit Wasser als Lösemittel, wird diese Syntheseweg nicht in Betracht gezogen.

Typischerweise wird Zinkacetat als  $\text{Zn}^{2+}$  Quelle eingesetzt. Die Verwendung von Zinkformiat deutet bei Boruah et.al. zwar auf die Erzeugung kleinerer Partikel hin, SEM Aufnahmen in dieser Veröffentlichung lassen aber vermuten, dass das Produkt in Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich vorliegt. [47] Auch die Dotierung mit Aluminium ist bis zu 3% möglich. Führt aber nicht zu Partikeln in der angestrebten Größe. [46]

Sollen auf dem Weg der wässrigen Fällung kleinere Partikel mit engerer Größenverteilung erzeugt werden, müssen Hilfsstoffe zum Einsatz kommen, um das Größenwachstum zu begrenzen. Geeignet dafür sind Polymere, die zum einen als Tensid dienen und darüber hinaus eine Deckschicht auf den Partikeln bilden. Aimable et.al. nutzten Polyacrylsäure zur Stabilisierung und Beschränkung der Partikelgröße. [48] Dadurch erzielten sie eine engere Größenverteilung und ein Partikelgröße von etwa 100 nm. Dies ist für die Ansprüche in dieser Arbeit jedoch zu groß, weshalb die Fällung im wässrigen Milieu trotz der Einfachheit als Methode ausscheidet.

### Oxalat-Fällung

Alternativ kann auch Zinkoxalat als Vorstufe gefällt werden. [49] Preethi et.al. haben die Fällung mit Natriumhydroxid und Oxalsäure direkt miteinander verglichen. [32] Dabei zeigt sich für beide Methoden eine vergleichbare Kristallgröße von etwa 20 nm, wenn diese mittels Röntgenbeugung bestimmt wird. Auf SEM Aufnahmen zeigt die Oxalatfällung jedoch deutlich kleinere Strukturen. Auch Yang et.al. zeigten, dass sich mit der Oxalatfällung Partikel mit einer Größe von 20 nm und kleiner erzeugen lassen. [50]

### Thermolyse

ZnO kann ebenso durch die Zersetzung von Präkursoren in heißen Lösemitteln erzeugt werden. Ashtaputre et.al. verwendeten Ethylenglycol als Lösemittel für Zinkacetat, um im Autoklaven Ringstrukturen zu erzeugen. [51] Trotz der interessanten Form ist dieser Syntheseweg auf Grund der großen Partikelgröße von etwa 5  $\mu\text{m}$  für die katalytische Verwendung nicht interessant. Die Zersetzung von Zinkformiat bei 600 °C erzeugt ZnO Plättchen mit einer Größe im  $\mu\text{m}$ -Bereich. [47] Wird das Zinkacetat zu Zinkoleat umgesetzt, kann dieses bei 300 °C in Ölsäure zu ZnO zersetzt werden. [52] Das Ergebnis sind pyramidale Partikel mit einer Kantenlänge von 30 nm bis 120 nm. Sphärische ZnO Partikel mit einer Größe von 20 nm – 50 nm wurden von Demir et.al. in Xylol erzeugt. [53] Darüber

hinaus zeigten Joo et.al., dass die Form der Partikel durch das verwendete hochsiedende Lösemittel stark beeinflusst wird. [54]

### **Sol-Gel**

Eine Syntheseroute die bereits seit 1987 von Bahnemann et.al. beschrieben wurde ist das Sol-Gel Verfahren durch Fällung und anschließende Dehydratation in alkoholischen Medien. [55] Dabei wird ein Zinksalz, in Ethanol, Methanol oder Propanol gelöst und durch eine starke Base zunächst als Hydroxyzinkat gefällt. Es entstehen runde Partikel mit einer Größe hinab bis zu 2 nm, wie Weller et.al. zeigten. [56] Die Partikel lassen sich weiter prozessieren, indem sie in Polymere eingebettet werden oder auf Fasern aufgebracht werden. [57–59] Nach der Synthese liegen die Partikel elektrostatisch stabilisiert vor, unterliegen jedoch weiterhin Wachstum durch Aggregation. [60] Um dies zu unterbinden können Tenside wie Ethanolamine oder Carbonsäure verwendet werden. [61–63] Diese Herstellungsmethode wurde von mehreren Gruppen in ein mikrofluidisches System übertragen. [62,64,65] Auf diesem Wege synthetisierte Partikel zeigten Aktivität in photokatalytischen Versuchen. [66]

### **Reduktion**

Eine Methode um ZnO ohne ein Zwischenprodukt zu synthetisieren ist die direkte Reduktion eines Zinksalzes. In Wasser als Lösungsmittel und Hydrazin als Reduktionsmittel entstehen runde Partikel mit einer Größe von circa 30 nm. [67] Dagegen entstehen in Methanol und mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel Partikel die mit etwa 4 nm eine Größenordnung kleiner sind. [68] Die durch Reduktion erzeugten Partikel wurden in den recherchierten Artikeln jedoch keinen katalytischen Tests unterzogen.

### 5.3. Material und Methoden

Nach den oben genannten Methoden wurden mehrere Katalysatoren erzeugt, deren Synthesen in den nun folgenden Abschnitten dargestellt werden. Die Synthesen erfolgten, wenn nicht anders aufgeführt, im Batchverfahren. Gearbeitet wurde dabei stets unter einem  $N_2$  Fluss in einer inerten Atmosphäre gearbeitet. Die erwähnten Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

#### 5.3.1. Imprägnieren von ZnO mit $Cu^0$ -Nanopartikeln

Für diesen Ansatz wurden zunächst  $Cu^0$ -Nanopartikel in einem Mikrodurchflussreaktor erzeugt. Diese Partikel wurden anschließend niedergeschlagen und redispersiert. In diese kolloidale Suspension wurde ZnO-Pulver eingebracht und die beiden Komponenten anschließend gemeinsam kalziniert.

Für die Kupfernanopartikel wurde zunächst Kupfer mit einer Konzentration von  $1 \text{ mol l}^{-1}$  in Wasser gelöst (**1**). Daneben wurden Ölsäure und Oleylamin mit einer Konzentration von je  $0,75 \text{ mol l}^{-1}$  in Toluol gelöst (**2**). Als dritte Lösung kam TBAB mit  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  in Toluol als Reduktionsmittel zum Einsatz (**3**). Zunächst werden **1** und **3** in einem Interdigitalmischer SIMM-V2 vereint. Dabei beträgt der Volumenstrom von  $1 \text{ 200 } \mu\text{l min}^{-1}$  und der Volumenstrom der Tenside **2**  $3300 \mu\text{l min}^{-1}$ . Auf den ersten Mischer folgt ein weiterer Raupenmischer CPMM-R300, in diesem wird **3** mit einem Volumenstrom von  $2200 \mu\text{l min}^{-1}$  zudosiert. Die Reduktion erfolgt bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem Kapillarreaktor von  $10 \text{ m}$  Länge und einem Innendurchmesser von  $1 \text{ mm}$ .

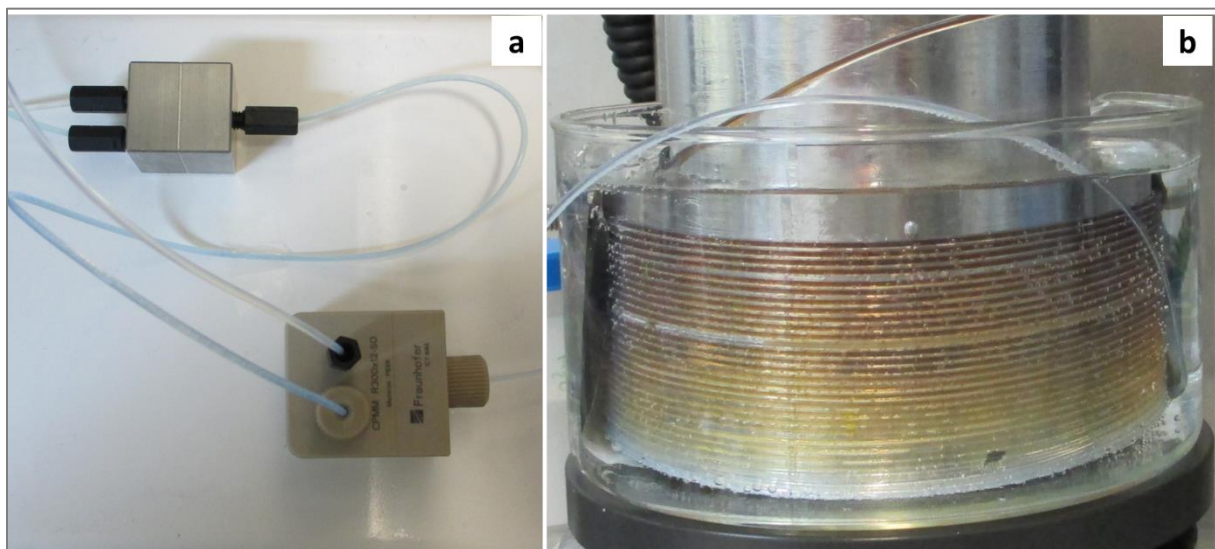


Abbildung 5-7: Aufbau zur kontinuierlichen L-L-Reduktion von  $Cu^0$ -Nanopartikeln. a) Interdigitalmischer SIMM-V2 und Raupenmischer CPMM-R300 zum schnellen Mischen der Reaktionslösungen, b) Temperierte Reaktionsstrecke mit visuell sichtbarem Verlauf der Reduktionsreaktion (von unten nach oben).

Die erzeugten  $Cu^0$ -Nanopartikel wurden gesammelt und durch Zugabe von Methanol gefällt. Das Volumen des Antisolvent betrug dabei etwa so viel wie das Volumen der kolloidalen Suspension. Die Mischung wird bei  $4500 \text{ rcf}$  für  $3 \text{ min}$  zentrifugiert. Der entstehende Überstand wird dekantiert. Der Niederschlag wurde in drei Teile aufgeteilt. Je einer der Teile wird in Toluol, Hexan und THF redispersiert. Hierzu wurde kommerzielles ZnO Pulver gegeben, damit sich ein Verhältnis von  $Cu : Zn$  von  $20:80$  ergibt. Anschließend wurden die Katalysatoren getrocknet und kalziniert. Die drei Proben werden fortführend mit **#1.1**, **#1.2** und **#1.3** bezeichnet.

Auch wurden die so erzeugten  $Cu^0$ -Nanopartikel direkt auf kommerzielles ZnO-Pulver niedergeschlagen. Dazu wurde das ZnO-Pulver mit einer Konzentration von  $0,12 \text{ mol l}^{-1}$  in Methanol

dispergiert. Über einen T-Mischer wurden die beiden Ströme gemischt, was zum Niederschlagen der Cu-Partikel führt. Die Cu/ZnO Suspension wurde ebenfalls bei 4500 rcf für 3 min zentrifugiert. Es folgte die Trocknung und Kalzinierung. Diese Probe wird nachfolgend als **#2** bezeichnet.

### **5.3.2. Simultane Reduktion von Zn<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup>**

Für diesen Ansatz wurden zunächst Kupfernitrat mit einer Konzentration von 0,27 mol l<sup>-1</sup> und Zinkacetat mit einer Konzentration von 1 mol l<sup>-1</sup> in einer Mischung aus 5%-vol H<sub>2</sub>O und 95%-vol i-Propanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde Dodecylamin gegeben, um ein Verhältnis Amin : Metall von 2 zu erhalten und dadurch die Metalle zu komplexieren. Die Metallsalze wurden mit 12 mol l<sup>-1</sup> NaBH<sub>4</sub> in einer 0,5 M Natriumhydroxidlösung bei 50 °C reduziert. Das Verhältnis Reduktionsmittel : Metall betrug dabei 0,25.

Die entstandenen Cu/ZnO-Partikel wurden durch die Zugabe von Ölsäure und Methanol gefällt. Es folgte eine Trennung von Niederschlag und Überstand durch zentrifugieren bei 4500 rcf für 3 min und anschließendes dekantieren. Die Probe wurde getrocknet und kalziniert und wird nachfolgend als **#9** bezeichnet.

### **5.3.3. Sequenzielle Reduktion von Cu<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup>**

Nacheinander wurden Kupfer- und Zinkoxid-Nanopartikel erzeugt. Dazu wurde zunächst Kupfernitrat mit einer Konzentration von 1 mol l<sup>-1</sup> in einer Mischung aus 10%-vol H<sub>2</sub>O und 90%-vol i-Propanol gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Mischung aus 70%-vol Dodecylamin und 30%-vol i-Propanol dosiert, um die Kupferionen zu komplexieren. Weiter wurde eine Lösung von 12 mol l<sup>-1</sup> NaBH<sub>4</sub> in 0,5 M Natriumhydroxidlösung schnell injiziert, um das Kupfer zu reduzieren. Unmittelbar nach der Injektion des Reduktionsmittels wurde eine Lösung von 2 mol l<sup>-1</sup> Zinkacetat in einer Mischung aus 5%-vol H<sub>2</sub>O und 95%-vol i-Propanol zudosiert. Insgesamt betrug das Verhältnis von Amin : Metall 2 und das Verhältnis von Reduktionsmittel : Metall 0,2.

Nach 5 min Reaktionszeit wurden die Partikel durch Zugabe von Ölsäure und Methanol die Partikel gefällt. Nach 3 min bei 4500 rcf in einer Laborzentrifuge wurde der Überstand dekantiert. Der Niederschlag wurde getrocknet und anschließend kalziniert. Die Probe wird weiterführend als Probe **#10** bezeichnet.

### **5.3.4. Lösemittel-Screening für ein Zinkoxalat-Gel**

Um zu evaluieren welches Lösemittel und welche Bedingungen am besten geeignet sind, um ein Zinkoxalat-Gel zu erzeugen, das sich gut prozessieren lässt, wurde ein Lösemittelscreening durchgeführt.

Zunächst wurde Zinkacetat mit einer Konzentration von 0,1 – 2 mol l<sup>-1</sup> in einer binären Mischung aus Ethanol, Methanol und Wasser gelöst. Daneben Oxalsäure mit einer Konzentration von 5,5 mol l<sup>-1</sup> in Ethanol oder Methanol oder mit einer Konzentration von 1 mol l<sup>-1</sup> in Wasser gelöst. Bei einer Reaktionstemperatur von 55 – 65 °C wurde die Oxalsäure innerhalb von 30 s zur Zinkacetat-Lösung dosiert, um dieses als Oxalat zu fällen. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 30 min gerührt und dann abgekühlt und absitzen gelassen.

Es wurde nach 1 h, 24 h und 48 h beurteilt, ob das Zinkoxalat sedimentierte oder ob sich eine stabile Suspension gebildet hatte. Ferner wurde beurteilt, ob sich diese Suspension wie ein Gel verhielt.

### 5.3.5. Batchweise Herstellung der Zinkoxalat-Cu<sup>0</sup> Präkursors

Hierbei wurde zunächst das Zinkoxalat gefällt. Anschließend wurden die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel synthetisiert. Schließlich wurden die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in das Zinkoxalat-Gel überführt und homogenisiert, bevor sie gemeinsam niedergeschlagen wurden.

Für die Herstellung des Zinkoxalat-Gels wurde 1 mol l<sup>-1</sup> Zinkacetat in H<sub>2</sub>O gelöst und auf 55 °C erwärmt. In einer separaten Lösung wurden 5,5 mol l<sup>-1</sup> Oxalsäure in Ethanol gelöst. Die Oxalsäure wurde innerhalb von 30 s zudosiert, bis ein Verhältnis OxA : Zn von 2,2 erreicht wurde. Der Reaktionsansatz wurde für weitere 30 min bei 55 °C gerührt.

Für die Herstellung der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel wurde Kupfernitrat mit einer Konzentration von 7 mol l<sup>-1</sup> in H<sub>2</sub>O gelöst. Hierzu wurde eine Mischung aus einem organischen Lösemittel (Toluol oder i-Propanol) und einem Amin (Octylamin oder Dodecylamin) gegeben, um das Kupfer zu komplexieren. Anschließend wurde entweder TBAB in Toluol oder NaBH<sub>4</sub> in 0,5 M Natriumhydroxidlösung als Reduktionsmittel injiziert. Nach 5 min Reaktionszeit wurde die rot-braune Partikellösung unter Rühren zu dem Zinkoxalat-Gel dosiert. Es wurde für weitere 15 min homogenisiert.

Durch die Zugabe von Ölsäure wurden die Partikel niedergeschlagen. Der Ansatz wurde über 3 min bei 4500 rcf in einer Laborzentrifuge getrennt. Der Überstand wurde dekantiert und verworfen. Das Sediment wurde weiter getrocknet und kalziniert.

Die jeweils verwendeten Edukte und deren Verhältnisse sind in Abschnitt 5.3.8 am Ende dieses Kapitels aufgeführt. Die so hergestellten Proben werden mit den Nummern **#5, #6, #7, #8, #11, #12** und **#13** bezeichnet.

### 5.3.6. Semi-kontinuierliche Herstellung von Zinkoxalat-Cu<sup>0</sup>-Präkursoren

Prinzipiell wurde hierbei vorgegangen, wie bei der Synthese im Batch. Zunächst wurde das Zinkoxalat-Gel hergestellt, in welches anschließend die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel eingebracht wurden. Diese wurden jedoch kontinuierlich synthetisiert und direkt nach der Synthese in das Gel dosiert.

Für die Herstellung des Zinkoxalat-Gels wurde Zinkacetat mit einer Konzentration von 0,15 mol l<sup>-1</sup> in Ethanol gelöst. Separat wurde Oxalsäure mit einer Konzentration von 0,75 mol l<sup>-1</sup> ebenfalls in Ethanol gelöst. Die Oxalsäure wurde bei 55 °C zu der Zinklösung dosiert, bis zu einem Überschuss von 20%. Das Reaktionsgemisch wurde noch weitere 30 min gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Für die Kupferpartikel wurde Kupfernitrat mit einer Konzentration von 1 mol l<sup>-1</sup> in H<sub>2</sub>O gelöst (**1**). In einer zweiten Vorlage wurden Ölsäure und Oleylamin je mit einer Konzentration von 0,5 mol l<sup>-1</sup> in Toluol gelöst (**2**). Ebenfalls in Toluol wurde das Reduktionsmittel TBAB mit einer Konzentration von 0,1 mol l<sup>-1</sup> gelöst (**3**). Die Synthese wurde im gleichen Aufbau wie in 5.3.1 beschrieben durchgeführt. Dabei betrug die Flussrate von **1** 0,361 ml min<sup>-1</sup>, von **2** 3,289 ml min<sup>-1</sup> und von **3** 3,650 ml min<sup>-1</sup>. Dadurch ergab sich einer Reaktionszeit von 1 min bei 5 °C.

Der Reaktorausgang wurde direkt in das gerührt Zinkoxalat-Gel geführt. Nach beendigter Dosierung wurde der Ansatz bei 4500 rcf für 3 min zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und der Feststoff weiter getrocknet und kalziniert. Die entsprechenden Proben tragen in dieser Arbeit die Bezeichnung **#3, #4** und **#14**. Wobei es sich bei **#14** um Probe **#4** handelt, jedoch nach einer Lagerungsdauer von > 12 Monaten.

## Ziel der Untersuchungen

Mit den Katalysatoren **#1** und **#2** soll überprüft werden, ob ein einfaches Auftrocknen bzw. Fällern von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln auf ZnO ausreicht, um einen wirksamen Katalysator zu erzeugen.

Für die Katalysatoren **#3**, **#4** und **#14** wurden die Kupferpartikel kontinuierlich erzeugt. Im Vergleich zu den anderen Katalysatoren soll untersucht werden, ob die engere Größenverteilung der Nanopartikel durch das kontinuierliche Verfahren eine Verbesserung der Aktivität bewirken. Katalysator **#14** entspricht Katalysator **#4**. Dieser Katalysator wurde in zwei unterschiedlichen Aufbauten und zu unterschiedlichen Zeiten auf seine katalytische Aktivität getestet. Um der Lagerungsdauer von über einem Jahr zwischen den Versuchen gerecht zu werden, wird eine zweite Bezeichnung verwendet.

Die Katalysatoren **#5** bis **#8** wurden im Batchverfahren erzeugt. Dabei wurden jeweils die Lösemittel zwischen Propanol und Toluol variiert, sowie das Reduktionsmittel und die Menge an Amin. Da in Kapitel 4 gezeigt wurde, dass das Reduktionsmittel und das Amin einen Einfluss auf die Größe der Kupferpartikel haben, sollte hiermit geprüft werden, ob sich dieser Einfluss auch auf die Eigenschaften des Katalysators übertragen lässt.

Für die Katalysatoren **#9** und **#10** wurde das Zink nicht mittels Oxalat-Fällung erzeugt, sondern durch Reduktion des Zinksalzes.

Bei den Katalysatoren **#11**, **#12** und **#13** wurde das Verhältnis von Kupfer und Zink variiert. Der klassische Katalysator für die Methanolsynthese weist ein Verhältnis von etwa 2/3 Kupfer und 1/3 Zink auf. Während des BioGo-Projekts wurde für Nanokatalysatoren ein Verhältnis von Cu : Zn von 20 : 80 als zielführend herausgedeutet. Dieses Verhältnis wurde für die meisten der in dieser Arbeit erzeugten Katalysatoren verwendet. Die Katalysatoren **#11**, **#12** und **#13** sollen zeigen, ob mit einem veränderten Kupferanteil der Umsatz gleichsam verändert.

### 5.3.7. Thermische Behandlung der Katalysatoren

Nach der Synthese und dem Abtrennen der Reaktionslösung durch Zentrifugation wird das niedergeschlagene Produkt in eine Glove-Box mit N<sub>2</sub>-Atmosphäre überführt. Dort wird der Überstand dekantiert und verworfen. Das Produkt wird in einen Porzellantiegel überführt. Dieser Arbeitsschritt findet in unter Schutzatmosphäre statt, da das Kupfer in diesem Zustand noch sehr oxidationsanfällig ist.

In einem auf 50 °C vorgeheizten Umluftofen UT6 von Heraeus wurde das Produkt innerhalb von 2 h auf 120 °C erwärmt. Die Trocknung fand über weitere 3 h bei dieser Temperatur statt. Während dieser Dauer wurde das Lösemittel vollständig verdampft. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb von 2 h auf 250 °C erhöht und für 6 h gehalten. Durch diesen Schritt werden die verwendeten Tenside zersetzt, um die Oberfläche der Metallpartikel wieder zugänglich zu machen. Da dies die maximale Temperatur dieses Ofens darstellte, wurde das getrocknete Produkt anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Für den gesamten Trocknungsvorgang wurde der Ofen mit N<sub>2</sub> inertisiert.

Die Kalzinierung wurde in einem Muffelofen durchgeführt. Innerhalb von 3 h wurde die Kalzinierungstemperatur von 360 °C eingestellt. Bei dieser Temperatur zersetzt sich das verwendete Zinkoxalat-Gel zu ZnO. Diese wurde für 9 h gehalten und anschließend wurde der fertige Katalysator auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Erläuterung der einzelnen Temperaturstufen findet sich in Kapitel 5.4.1.3 Thermische Aufarbeitung.

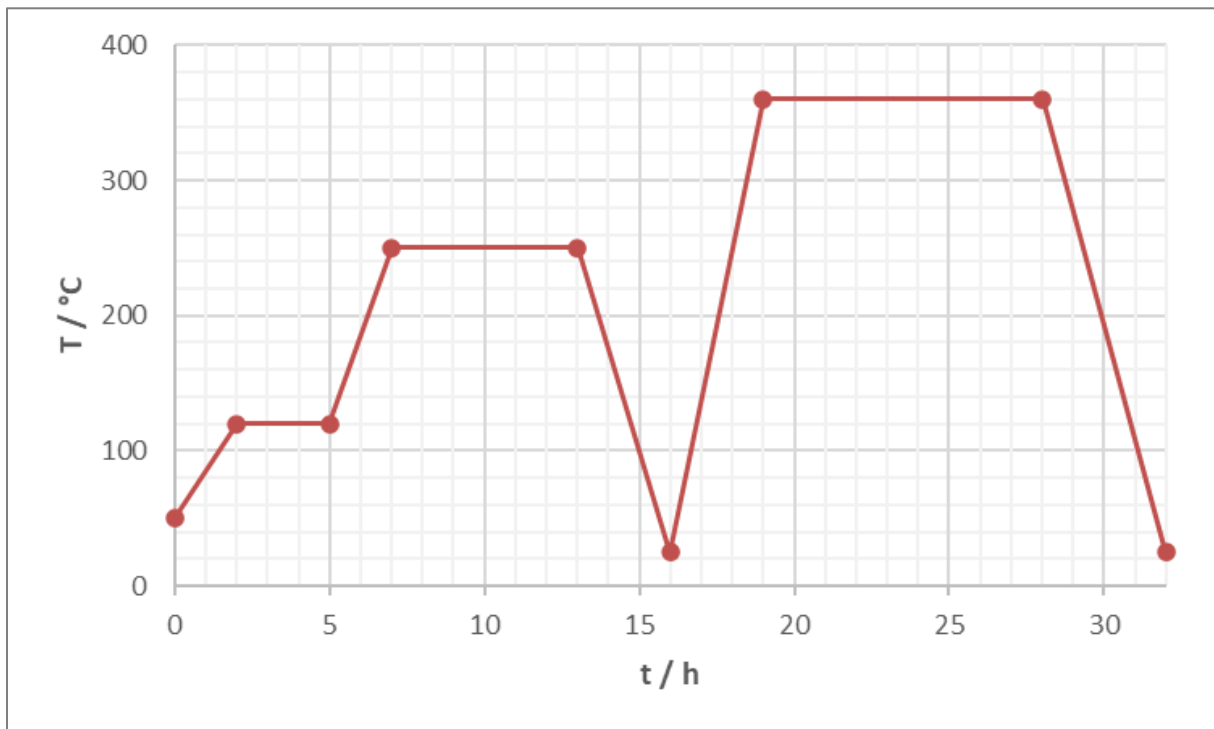


Abbildung 5-8: Temperaturstufen bei der Trocknung und Kalzinierung des Katalysators.

Abweichend von dem hier aufgeführten Temperaturprogramm wurden die Proben **#1.1**, **#1.2**, **#1.3** und **#2** nur bei einer maximalen Temperatur von 250 °C behandelt. Da bei diesen Proben ZnO Pulver eingesetzt wurde und somit kein Zinkoxalat-Gel zu zersetzen war.

### 5.3.8. Überblick über alle getesteten Katalysatoren

Nach den beschriebenen Methoden wurden mehrere Katalysatoren erzeugt. Diese unterscheiden sich im Verfahren zur Erzeugung des Kupfers, der Gesamtkonzentration an Kupfer, dem verwendeten Reduktionsmittel und dessen Menge, dem verwendeten Lösemittel und dem verwendeten Amin und dessen Menge. Diese Faktoren sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Auch die Methoden zur Erzeugung des ZnO werden variiert, sowie das Zn/Cu-Verhältnis, die Art der Waschung und der höchsten Temperatur beim Kalzinieren. Ein Überblick hierüber bietet Tabelle 5-2.

Tabelle 5-1: Übersicht der Herstellungsmethoden für die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel für die untersuchten Katalysatoren.

#	Name	Cu-Verfahren	C <sub>Cu</sub> mol/l	Reduktionsmittel	Red Cu	Lösemittel	Amin	Amin Cu
1.1	001_2015-08-31	kontinuierlich	0,02	TBAB	1	Toluol	Oleylamin	10
1.2	001_2015-08-31	kontinuierlich	0,02	TBAB	1	Hexan	Oleylamin	10
1.3	001_2015-08-31	kontinuierlich	0,02	TBAB	1	THF	Oleylamin	10
2	002_2016-04-21	kontinuierlich	0,04	TBAB	2	Toluol	Oleylamin	10
3	003_2016-08-04	kontinuierlich	0,05	TBAB	1	Toluol	Oleylamin	5
4	004_2016-09-12	kontinuierlich	0,06	TBAB	1	Toluol	Oleylamin	5
5	030_2017-10-16	Batch	0,26	TBAB	0,5	Toluol	Dodecylamin	5
6	031_2017-10-18	Batch	0,31	TBAB	0,4	Toluol	Dodecylamin	2
7	032_2017-10-19	Batch	0,31	TBAB	0,2	Propanol	Dodecylamin	2
8	033_2017-10-19	Batch	0,19	NaBH <sub>4</sub>	0,7	Propanol	Dodecylamin	5
9	034_2017-10-19	Batch	0,16	NaBH <sub>4</sub>	0,3	Propanol	Dodecylamin	2
10	035_2017-11-02	Batch	0,25	NaBH <sub>4</sub>	0,8	Propanol	Dodecylamin	2
11	036_2017-11-13	Batch	0,20	NaBH <sub>4</sub>	0,8	Propanol	Octylamin	5
12	037_2017-11-13	Batch	0,19	NaBH <sub>4</sub>	0,7	Propanol	Octylamin	5
13	038_2017-11-13	Batch	0,19	NaBH <sub>4</sub>	0,8	Propanol	Octylamin	5
14	039_2016-09-12	kontinuierlich	0,06	TBAB	0,9	Toluol	Oleylamin	5

## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

*Tabelle 5-2: Übersicht der Herstellungsmethode des ZnO und der thermischen Behandlung der untersuchten Cu/ZnO-Katalysatoren.*

#	Name	ZnO-Quelle	$\frac{\text{Zn}}{\text{Cu}}$	Waschung	T <sub>Kalzinierung</sub> °C
1.1	001_2015-08-31	Pulver, getrocknet	4	Fällung	250
1.2	001_2015-08-31	Pulver, getrocknet	4	Fällung	250
1.3	001_2015-08-31	Pulver, getrocknet	4	Fällung	250
2	002_2016-04-21	Pulver, gefällt	4	Redispergieren + Fällung	250
3	003_2016-08-04	Oxalat-Fällung	4	Redispergieren + Fällung, 2x	350
4	004_2016-09-12	Oxalat-Fällung	4	Redispergieren + Fällung	350
5	030_2017-10-16	Oxalat-Fällung	4	Fällung	360
6	031_2017-10-18	Oxalat-Fällung	4	Fällung	360
7	032_2017-10-19	Oxalat-Fällung	4	Fällung	360
8	033_2017-10-19	Oxalat-Fällung	4	Fällung	360
9	034_2017-10-19	Simultane Reduktion	4	Fällung	360
10	035_2017-11-02	Sequenzielle Reduktion	4	Fällung	360
11	036_2017-11-13	Oxalat-Fällung	5,67	Fällung	360
12	037_2017-11-13	Oxalat-Fällung	2,33	Fällung	360
13	038_2017-11-13	Oxalat-Fällung	1,5	Fällung	360
14	039_2016-09-12	Oxalat-Fällung	4	Redispergieren + Fällung	350

## 5.4. Ergebnisse und Diskussion

### Prozessentwicklungsphase 1

*Idee* - *Prototyp* - *Proof-of-Principle*

---

#### 5.4.1. Auswahl der in dieser Arbeit verfolgten Routen

Aus diesen möglichen Herstellungsmethoden für den ZnO Träger wurden drei ausgewählt, die besonders geeignet erscheinen in die Prozesskette der Kupferpartikel eingebunden werden zu können. Zum einen ist dies die direkte Trocknung auf ZnO Pulver. Damit soll zunächst der Proof-of-Principle erbracht werden, dass sich die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel als Katalysatorzentren einsetzen lassen. Weiter werden Versuche durchgeführt zur alternativen Bereitstellung des ZnO. Untersucht werden die Reduktion eines gelösten Zinksalzes und zum anderen die Fällung als Oxalat. Für beide Synthesemethoden muss zunächst ein Verfahren erarbeitet, um die Präkursoren mit den Kupferpartikel zu vereinen.

##### 5.4.1.1. Flüssig-Flüssig-Reduktion

Die Reduktion eines Zinksalzes bietet sich an, da hierbei das Verfahren das gleiche ist wie für die Kupferpartikel. Dadurch lassen sich die Prozessketten gut parallelisieren. Für Cu<sup>0</sup> wird in dem in Kapitel 4 entwickelten Verfahren eine geringe Partikelgröße erreicht. Lässt sich diese Verfahren auch auf ZnO übertragen, ist von vornherein eine gute Lösemittelverträglichkeit gegeben.

Soll das für den Katalysator benötigte ZnO mittels Reduktion hergestellt werden, bieten sich vier mögliche Prozesswege an, um dieses mit den Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln zu vereinen. Diese sind hier kurz beschrieben und in Abbildung 5-9 schematisch veranschaulicht.

- |   |                                |  |
|---|--------------------------------|--|
| a. <u>Separate Reduktion</u> zu Cu <sup>0</sup> und ZnO |                                | → anschließendes Mischen                               |
| b. Mischung von Cu <sup>2+</sup> und Zn <sup>2+</sup>   |                                | → <u>simultane Reduktion</u> zu Cu <sup>0</sup> /ZnO   |
| c. Reduktion zu Cu <sup>0</sup>                         | → Zugabe von ZnO <sup>2+</sup> | → <u>sequenzielle Reduktion</u> zu Cu@ZnO              |
| d. Reduktion zu ZnO                                     | → Zugabe von Cu <sup>2+</sup>  | → <u>sequenzielle Reduktion</u> zu ZnO@Cu <sup>0</sup> |

Die beiden Partikelspezies können getrennt voneinander in zwei separaten parallelen Prozesssträngen erzeugt werden und erst anschließend vereint und niedergeschlagen werden. Durch dieses Prozessführung ist die größte Individualität der beiden Synthese gegeben. Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Reaktionsdauer können unabhängig variiert werden und es findet keine Beeinflussung statt.

Der Vorteil der simultanen Reduktion beider Spezies gleichzeitig ist der geringere Apparative Aufwand, es wird nur ein Reaktor benötigt. Dafür muss dieser bei gleichem Durchsatz entsprechend größer gestaltet werden. Auch können die Reaktionsbedingungen nicht individuell angepasst werden. Die Durchmischung der beiden Metallionen ist sehr gut, ähnlich wie bei der klassischen Co-Fällung. Jedoch sind Keimbildung und Wachstum nicht unbeeinflusst voneinander. So ist auf Grund des

elektrochemischen Potentials davon auszugehen, dass zunächst Kupfer reduziert wird und erst anschließend Zink. Dieses wird durch die Anwesenheit von Wasser und Restsauerstoff zum ZnO oxidiert. Die ZnO-Keime wächst also nicht unabhängig, sondern finden bereits Cu-Partikel vor, auf denen sie aufwachsen können.

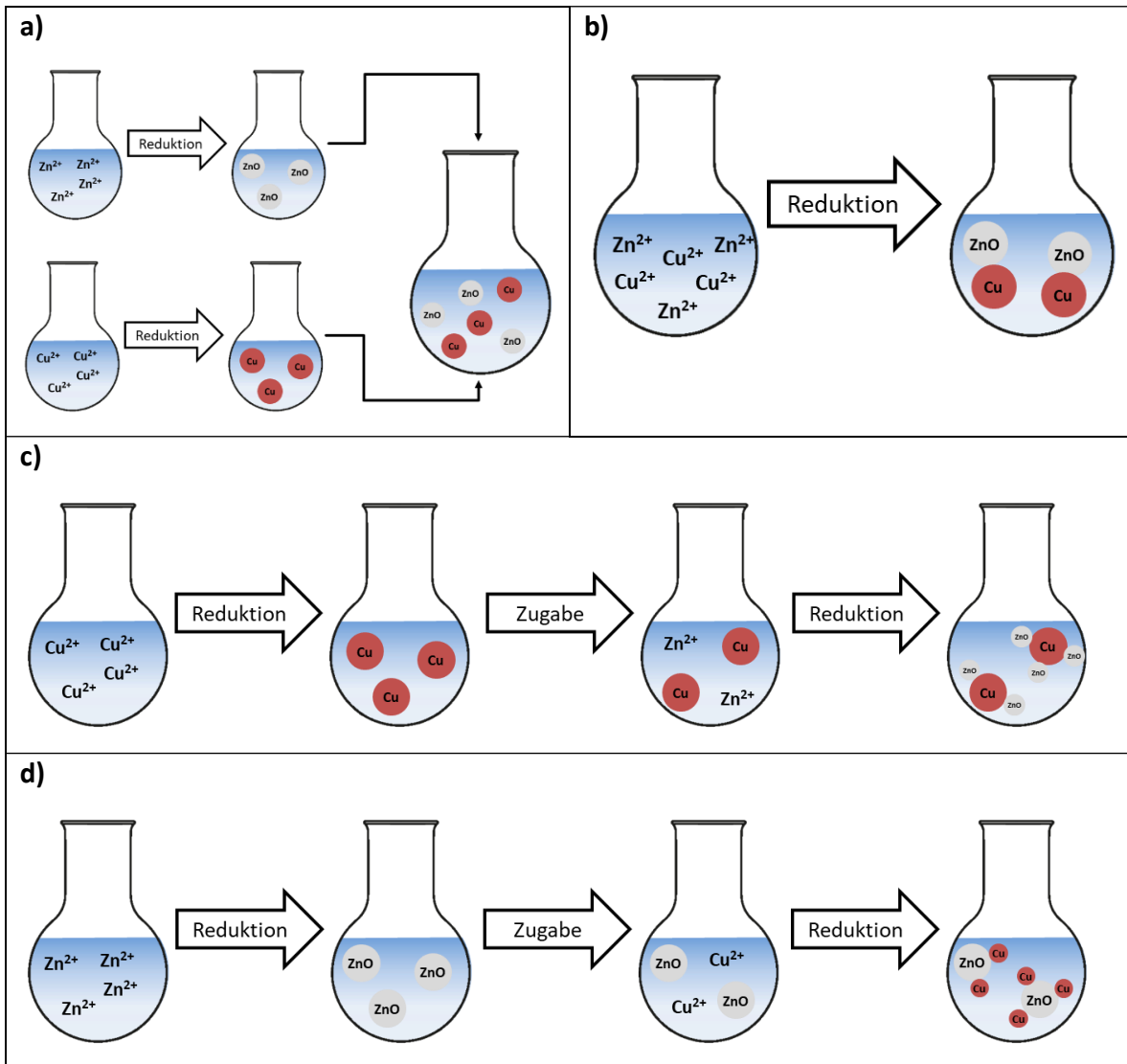


Abbildung 5-9: Verfahrensmöglichkeiten für die Synthese von kombinierten Cu/ZnO-Nanopartikeln durch Reduktion beider Komponenten. a) Separate Reduktion, b) Simultane Reduktion, c) & d) Sequentielle Reduktion.

Auch bei der dritten Möglichkeit zur Prozessführung wächst eine Partikelspezies nicht unabhängig. Beim sequenziellen Verfahren wird zunächst eines der beiden Materialien reduziert, dann das zweite Metallsalz zugegeben und ebenfalls reduziert. Auch hierfür wird nur ein Reaktor benötigt. Durch zeitliche Trennung der beiden Synthesen, können die Reaktionstemperatur und -dauer variiert werden. Wobei die zuerst reduzierte Spezies auch immer den Bedingungen bei der zweiten Reduktion ausgesetzt wird. Bei dieser Vorgehensweise ist es möglich entweder zuerst Cu zu reduzieren und dann ZnO aufwachsen zu lassen oder umgekehrt. ZnO haben eine stärkere Tendenz dazu nach der Partikelbildung noch weiter durch Ostwaldreifung und auch durch Aggregation zu wachsen. [60,69] Daher ist es ratsam zunächst die Cu-Partikel zu reduzieren und um anschließend das Wachstum der ZnO-Partikel zeitlich besser begrenzen zu können.

#### **5.4.1.2. Zinkoxalat-Gel**

Die Oxalatfällung auf der anderen Seite wurde bereits verwendet, um einen Katalysator für die Methanolsynthese zu erzeugen. [29,30,34] Dabei wurden ebenfalls alle beteiligten Katalysatorkomponenten miteinander co-gefällt. Es ist jedoch zu vermuten, dass das Zinkoxalat noch nach der Fällung mit Kupfer versetzt werden kann und es erst durch die anschließende Kalzinierung zur Bildung des eigentlichen Katalysators kommt. Damit dies bewerkstelligt werden kann, ist es notwendig, dass sich die Kupferpartikel homogen auf dem Zinkoxalat verteilen. Hilfreich hierfür ist, dass Zinkoxalat nach der Fällung als stabiles Gel vorliegen kann, welches sich wie ein Fluid verhält. Dadurch können die Kupferpartikel darin homogenisiert werden, wie in einer Flüssigkeit, ohne dass größere Niederschläge sedimentieren.

Für die Entstehung eines stabilen Gels spielt die Wahl des Lösemittels eine entscheidende Rolle. Die Fällung kann sowohl in Wasser als auch in Alkoholen durchgeführt werden. In Frage kommen dabei H<sub>2</sub>O, MeOH und EtOH und Mischungen dieser drei Lösemittel. Zunächst muss daher untersucht werden, welches Lösemittelgemisch sich am besten eignet, um ein Zinkoxalat-Gel zu erzeugen, das sich auch gut prozessieren lässt.

#### **5.4.1.3. Thermische Aufarbeitung**

Nach der Synthese der Katalysator-Vorstufen folgt ein Trocknungs- und Kalzinierungsprogramm, um einen funktionsfähigen Katalysator zu erzeugen. Bei diesem sind gegenüber den Temperaturprogrammen der Einzelkomponenten einige Punkte zu beachten.

Während der Wärmebehandlung müssen Temperaturniveaus erreicht werden, die in der Lage sind, die folgenden Anforderungen zu erfüllen:

- Alle Lösemittelrückstände müssen verdampft werden.
- Die Stabilisatoren müssen ebenfalls verdampft oder zersetzt werden.
- Alle Präkursoren müssen zum endgültigen Produkt zersetzt werden.
- Alle Rückstände an Edukten und möglichen Nebenprodukten sollten zersetzt werden.
- Ein Komposit der Materialien soll gebildet werden.

Bei dem Temperaturprogramm gibt es andererseits auch Reaktionen, die vermieden werden sollten, da sie zu Verlust an Produkt oder aktiver Oberfläche führen können. Daher gibt es folgende Punkte, die während des Temperaturprogramms vermieden werden sollten:

- Ein frühzeitiges Oxidieren der Kupferpartikel sollte vermieden werden.
- Es sollte nicht zum Sintern der einzelnen Partikel kommen.

Im ersten Schritt der Trocknung, sollen alle Lösemittel verdampft werden, idealer Weise beinhaltet dies auch das Kristallwasser. Als Lösemittel kommen zum Einsatz Wasser, Toluol, iso-Propanol, Ethanol und Methanol. Bis auf Wasser mit Toluol sind alle in einander mischbar und bilden größtenteils niedrigsiedende Azeotrope aus. Den höchsten Siedepunkt weist Toluol mit 110 °C auf, bildet jedoch mit allen Komponenten Azeotrope mit einem Siedepunkt von < 85 °C. Um die Lösemittel zuverlässig zu entfernen wird eine Ofentemperatur von 120 °C veranschlagt. Die möglichen Azeotrope der verwendeten Lösemittel sind in Tabelle 5-3 veranschaulicht.

Tabelle 5-3: Siedepunkte der verwendeten Lösemittel, deren Azeotrope sowie Zusammensetzung der Azeotrope [70]

	H <sub>2</sub> O	Methanol	Ethanol	i-Propanol	Toluol
H <sub>2</sub> O	100 °C	-	78,1 °C	80,4 °C	84,1 °C
Methanol	-	64,7 °C	-	64,0 °C	63,8 °C
Ethanol	96%	-	78,4 °C	-	76,7 °C
i-Propanol	88%	20%	-	82,5 °C	80,6 °C
Toluol	2-Phasen	31%	32%	42%	110,8 °C

In dieser Phase ist die Gefahr der frühzeitigen Oxidation der Kupferpartikel gegeben. Wegen der hohen Oberfläche besteht ein großes Risiko, dass Luftsauerstoff die Oberfläche der Cu<sup>0</sup>-Partikel zu CuO oxidiert. Da als Stabilisator für die Partikel ein Amin verwendet wird, kommt es zur Komplexbildung des Cu<sup>2+</sup>, was in einer Korrosion der Partikel resultiert. Zwar werden diese Amine während der Fällung mittels Ölsäure durch einen Ligandenaustausch teilweise entfernt, jedoch wird der Effekt der frühzeitigen Korrosion nicht vollständig verhindert. Nachfolgend werden zwar die gebildeten Komplexe im weiteren Temperaturprogramm wieder zersetzt, jedoch kann dadurch nicht mehr von einer kontrolliert eingestellten Partikelgröße ausgegangen werden.

Daher sollte die Trocknung entweder in einem Vakuumofen oder unter inerter Atmosphäre durchgeführt werden. Um die Lösemittel nicht zu schlagartig zu verdampfen, und so unerwünschtes aufkochen, zu vermeiden, wird das angestrebte Temperaturniveau über eine Rampe von 2 h angefahren, dies entspricht einem Gradienten von < 1 °C/min. Die Temperatur wird für 3 h bei 120 °C gehalten, um alles Lösemittel zu entfernen, bevor weiter geheizt wird.

Nachdem die Lösemittel verdampft sind, gilt es die Tenside zu entfernen, welche die Oberfläche der Partikel belegen. Dazu wird eine Temperatur von 250 °C veranschlagt. Die beiden Amine Octylamin und Dodecylamin siedend bei dieser Temperatur lediglich Oleylamin und Ölsäure weisen einen höheren Siedepunkt von etwa 350 °C auf. Auch hierfür wird eine Temperaturrampe von etwa 1 °C min<sup>-1</sup> veranschlagt, mit der die Temperatur innerhalb von 3 h auf 250 °C erhöht wird. Diese Temperatur wird für 6 h gehalten. Wegen der Bildung giftiger Dämpfe und der Entzündlichkeit von Octylamin, sollte auch dieser Schritt der Wärmebehandlung unter Schutzatmosphäre durchgeführt werden.

Im letzten Schritt des Temperaturprogramms kommt es zur eigentlichen Kalzinierung des Katalysators. Hierbei soll vor allem das Zinkoxalat-Gel zu ZnO zersetzt werden. Mikhail et.al. beschrieben in ihrer Arbeit von 1974 mittels TGA eine Abspaltung von Kristallwasser bei etwa 120 °C bis 150 °C, während die thermische Zersetzung erst ab 320 °C bis zu 400 °C eintritt. [71] Neuere Veröffentlichungen finden vergleichbare Temperaturen für die Entwässerung und Pyrolyse dieses Gels. [33,49,50]

In dieser Stufe der Wärmebehandlung soll jedoch nicht nur das Zinkoxalat zersetzt werden, es soll auch ein Komposit aus den beiden Materialien gebildet werden. Dazu ist es notwendig, dass es an den Grenzflächen zu diffusivem Austausch zwischen den Komponenten kommt. Gleichzeitig muss es vermieden werden, dass es zu Sinterung kommt, welche ebenfalls bei solch hohen Temperaturen auftreten kann. Der Stoffwert, der für beide Vorgänge eine Rolle spielt, ist die Schmelztemperatur. Daraus lassen sich zwei weitere Temperaturen ableiten die wichtig für die Bildung von Mischkristallen und Sintern sind. Diese sind benannt nach Gustav Tammann und Gustav Hüttig, die diese Temperaturen bei ihren Forschungen herausdeuteten. [72–75]

Dabei beträgt die Hüttig-Temperatur jene Temperatur, bei der Atome mit Defektstellen, also mehrheitliche solche an der Grenzfläche eines Kristalls, beginnen durch Diffusion mobil zu werden. Die Tammann-Temperatur hingegen beschreibt die Temperatur, bei der Atome des ganzen Kristalls beginnen mobil zu diffundieren. Es ist daher notwendig die Hüttig-Temperatur zu überschreiten, damit es zur Ausbildung von Mischkristallen aus Cu-Zn kommt. Die Tammann-Temperatur sollte nicht überschritten werden, da sonst Sinterung eintritt, was zu größeren Korngrößen und Verlust an Oberfläche führt.

*Tabelle 5-4: Relevante Temperaturen für die Kalzinierung des Cu/ZnO-Katalysators*

	$T_{\text{Schmelz}}$ °C	$T_{\text{Zersetzung}}$ °C	$T_{\text{Hüttig}}$ °C	$T_{\text{Tammann}}$ °C
<b>Cu</b>	1085		134	406
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	1232		179	480
<b>CuO</b>	1326		207	527
<b>Cu(OH)<sub>2</sub></b>		80		
<b>Cu(Ox)<sub>2</sub></b>		310		
<b>ZnO</b>	1975		401	851
<b>Zn(OH)<sub>2</sub></b>		125		
<b>Zn(Ox)<sub>2</sub></b>		350		

In Tabelle 5-4 sind die bei der Kalzinierung zu beachtenden Temperaturen aller möglicherweise vorhandenen Komponenten aufgetragen. Durch den alkalischen pH-Wert der Reduktionsmittellösung ist es möglich, dass sich Hydroxide als Nebenprodukt gebildet haben. Diese zersetzen sich jedoch bereits während der ersten und zweiten Phase der Wärmebehandlung.

Gebildete Oxalate von Zink und möglicherweise von Kupfer zersetzen sich jedoch erst bei höheren Temperaturen. Daher ist es notwendig im letzten Schritt der Kalzinierung eine Temperatur von 350 °C zu überschreiten. Es ist jedoch zu beachten, dass die Tammann-Temperatur von Kupfer nur 406 °C beträgt. Um Sinterung zu vermeiden sollte die Temperatur dieser Stufe daher deutlich unter dieser Schwelle angesetzt werden.

Für diese Arbeit wird daher eine Kalzinierungstemperatur von 360 °C angesetzt. Damit ist gewährleistet, dass alle Nebenprodukte zersetzt werden und am Ende ein Katalysator aus CuO/ZnO vorliegt. Diese Temperatur wird innerhalb von 3 h angefahren und für 9 h gehalten. Dadurch ergibt sich ebenfalls ein Temperaturgradient von < 1 °C/min.

Für die Zeitspanne der einzelnen Temperaturstufen wurde auf Erfahrungswerte bei der Herstellung von Katalysatoren in der Größenordnung von 10 – 100 g zurückgegriffen. Der Einfluss der Dauer der einzelnen Temperaturstufen wurde nicht isoliert untersucht.

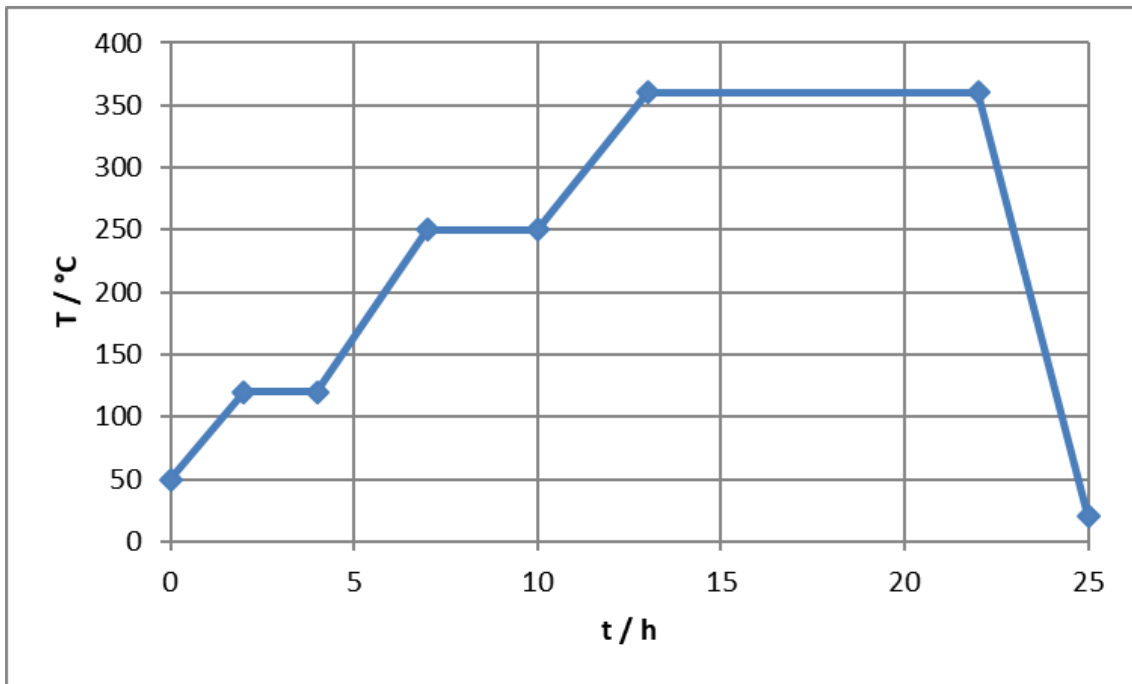


Abbildung 5-10: Temperaturprogramm für die Trocknung und Kalzinierung der Cu/ZnO-Katalysatoren

#### 5.4.2. Lösemittelscreening für die Zinkoxalat-Fällung

Die Fällung von Zink als Oxalat wurde in drei Lösemitteln untersucht. Wasser, Ethanol und Methanol wurden sowohl als Lösemittel für Zinkacetat, als auch für Oxalsäure variiert. Betrachtet wurde, ob sich bei der Reaktion ein stabiles Gel bildete und wie lange dieses Gel stabil blieb, ohne sich abzusetzen.

Dabei ist zunächst die unterschiedliche Löslichkeit der Edukte in den drei Lösemitteln auffällig. In Tabelle 5-5 ist ersichtlich, dass sich Zinkacetat sehr gut in Wasser lösen lässt, jedoch deutlich schwerer in den beiden Alkoholen. Besonders in Ethanol ist Zinkacetat schwer löslich. Oxalsäure hingegen ist in den beiden Alkoholen deutlich besser löslich als in Wasser.

Tabelle 5-5: Löslichkeit von Zinkacetat und Oxalsäure in den untersuchten Lösemitteln in mol l<sup>-1</sup>.

	Wasser	Methanol	Ethanol
Zinkacetat	1,95	0,5	0,15
Oxalsäure	1,00	5,5	2,63

Die Stabilität des erzeugten Gels ist auch von dessen Konzentration abhängig. Je höher die Konzentration des Zinkoxalats in einem bestimmten Lösemittelgemisch, desto langzeitstabiler ist es. Durch diesen Umstand ist es erstrebenswert auch die Konzentration der Edukte hoch zu halten. Dadurch bietet sich die Verwendung eines Gemisches an. Dennoch wurden auch alle drei Lösemittel in ungemischter Form untersucht.

Wird Wasser als einziges Lösemittel verwendet, kann zwar die Konzentration von Zinkacetat mit 1,5 mol l<sup>-1</sup> recht hoch angesetzt werden, jedoch ist die Konzentration der Oxalsäure entsprechend niedriger. Dadurch erhöht sich auch die mögliche Geschwindigkeit der Zugabe an Oxalsäure. Es ließ sich daher mit diesem Ansatz nur eine Konzentration von 0,125 mol l<sup>-1</sup> erzielen. Das Zinkoxalat zeigte

sich unmittelbar nach der Reaktion als Niederschlag, der sich nicht gut suspendieren lässt. Auch die Überführung des Produkts in Ethanol führte zu keinem besseren Verhalten.

Ähnlich verhielt es sich in reinem Methanol als Lösemittel. Durch die bessere Löslichkeit von Oxalsäure kann jedoch eine deutlich höhere Endkonzentration von  $0,83 \text{ mol l}^{-1}$  erreicht werden. Es bildet sich eine milchige Suspension aus, die sich jedoch innerhalb weniger als einer Stunde absetzt. Wird der Feststoff niedergeschlagen und in Ethanol redispersiert, bildet sich eine Suspension, die über eine Stunde stabil bleibt, jedoch kein Gel.

Mit reinem Ethanol als Lösemittel bilden sich Gele, die mindestens 24 h stabil dispergiert bleiben. Dies gilt schon für Konzentrationen ab  $0,083 \text{ mol l}^{-1}$ . Mit einem höheren Überschuss an Oxalsäure bleiben diese Gele noch länger stabil. Jedoch gibt es zwei Nachteile bei der Verwendung von reinem Ethanol. Durch die geringe Löslichkeit von Zinkacetat in Ethanol lassen sich nur geringere Konzentrationen an Zinkoxalat erzielen. Außerdem wird der Reaktionsansatz während der Synthese nicht nur gelartig, sondern pastös, stichfest und ist in diesem Zustand weder rührbar noch fließfähig. Dadurch bleibt der Zinkoxalat-Ansatz zwar sehr stabil, lässt sich jedoch nicht weiter prozessieren. Ein Homogenisieren der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in dieser Struktur ist so nicht möglich.

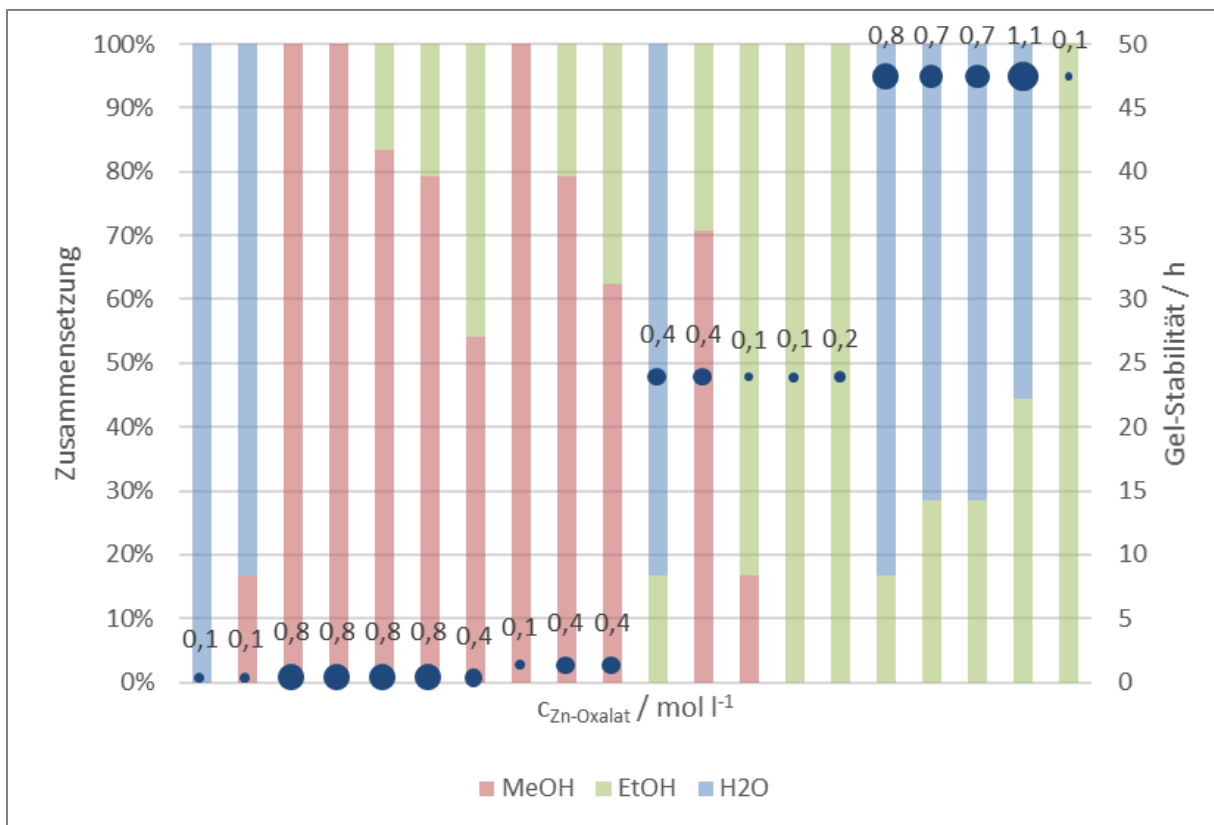


Abbildung 5-11: Stabilität von Zinkoxalat-Gele in Abhängigkeit der Lösemittelzusammensetzung und der Konzentration -- Die Balken treffen eine Aussage über die Zusammensetzung der jeweiligen Probe; Die Größe der Blasen korrespondiert mit der Konzentration; Die Position der Blasen geben an, nach wie vielen Stunden frühestens ein Sedimentieren beobachtet wurde.

Das beste Ergebnis für ein fließfähiges Gel lässt sich durch eine Mischung von Wasser und Ethanol als Lösemittel erzielen. In Wasser ist Zinkacetat gut löslich bis zu einer Konzentration von etwa  $2 \text{ mol/l}$ . Daher ist es zweckdienlich diese als Lösemittel für das Zinksalz zu wählen. Oxalsäure löst sich sehr gut in Ethanol, bei  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  können bereits  $237 \text{ g/l}$  gelöst werden. [76] Bei den durchgeführten Versuchen konnte Oxalsäure bis zu einer Konzentration von  $5,5 \text{ mol/l}$  in Ethanol gelöst werden. Dadurch ist es möglich die Verwendung organischer Lösemittel zu senken.

Neben dem verwendeten Lösemittel hat auch die Konzentration einen Einfluss auf das Syntheseprodukt. Insgesamt hat eine höhere Gesamtkonzentration einen positiven Einfluss auf die Stabilität des entstehenden Zinkoxalat-Gels. Die Cu/ZnO-Katalysatoren, die bisher nach dieser Methode hergestellt wurden, arbeiteten typischer Weise mit Konzentrationen von 0,1 mol/l für die Metallsalze und bis zu 1 mol/l für die dosierte Oxalsäure. [29,30,34,77,78] Dies führt zu einer finalen Konzentration von < 0,1 mol/l an Oxalat im Reaktionsgemisch. Dies ist sinnvoll, wenn während der Fällungsreaktion gewährleistet werden soll, dass alle Komponenten homogen in der Suspension niedergeschlagen werden sollen. In dieser Arbeit soll nur das Zink als Oxalat niedergeschlagen werden. Während der Fällung als Oxalat wurde hierfür eine höhere Konzentration von 0,7 mol/l im fertigen Gel angesetzt.

Ebenfalls einen Einfluss auf die Stabilität des Zinkoxalat-Gels hat die Mischungsgeschwindigkeit. Bereits Duffy et.al. beschrieben einen Einfluss der Bildungsgeschwindigkeit auf die Produktqualität von ZnO das durch die Zinkoxalat-Fällung synthetisiert wurde. [33] Sie beobachteten dabei eine Veränderung der Struktur als auch der Produktreinheit. Beide Parameter profitierten von einer schnelleren Zugabe an Oxalsäure. Die Partikelgröße des ZnO welches durch nachfolgende Kalzination gebildet wurde, zeigte dagegen keine Veränderung.

In dieser Arbeit wurde die Stabilität des gebildeten Zinkoxalat-Gels bei zwei unterschiedlichen Zugaberaten untersucht. Dabei zeigt sich, dass auch hierfür eine schnelle Zugabe des Fällungsmittels Oxalsäure die Stabilität des gebildeten Gels begünstigt. Wird zu der Zinkacetat-Lösung die Oxalsäure innerhalb weniger als 1 min zudosiert, kommt es umgehend zu Trübung der Lösung und innerhalb von 3 min kommt es zum Eindicken und Ausbildung eines Gels. Dieses bleibt dennoch rührbar und fließfähig. Wird der Ansatz ruhend gelagert, bleibt er zunächst für Stunden homogen, dennoch beginnt langsam das Abtrennen einer klaren oberhalb des Gels. Innerhalb von 24 h beträgt der Volumenanteil dieser Klare etwa 10% des Gesamtvolumens. Nach 48 h ist dieser Volumenanteil konstant, es kommt zu keiner weiteren Sedimentation. Wird die Oxalsäure stattdessen über einen Zeitraum von 30 min zudosiert, dauert es etwa 3 min bis zur einsetzenden Trübung und 10 min bis zum gelieren des Reaktionsmediums. Nach dem ruhigstellen bleibt auch dieser Ansatz für 2 h dispergiert. Nach 24 h bildet sich ebenfalls eine klare Oberphase. Diese ist etwa doppelt so groß wie bei der schnellen Zugabe der Oxalsäure und beträgt ungefähr 20% des Ansatzvolumens. Die Ansätze sind nach der Sedimentationszeit von 24 h bzw. 48 h in Abbildung 5-12 vergleichend dargestellt. Die Versuche zeigen, dass eine schnelle Dosierung bzw. Mischung der beiden Lösungen von Vorteil für eine längere Stabilität des Gels ist.

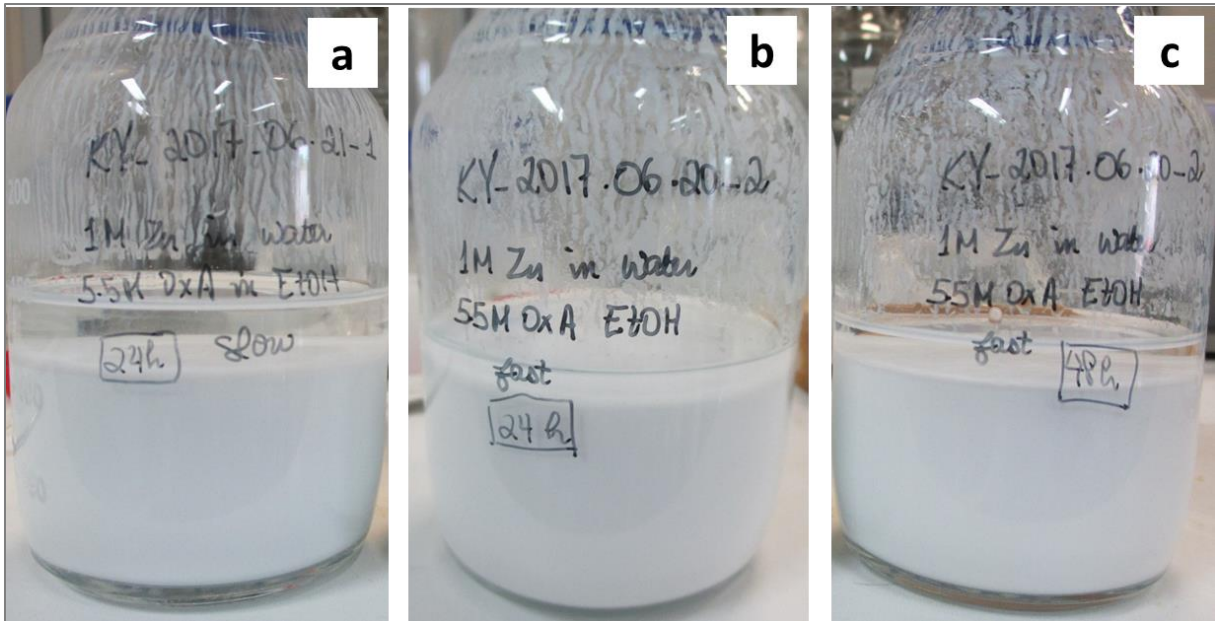


Abbildung 5-12: Vergleich des Absetzverhaltens zweier Zinkoxalat-Gele mit unterschiedlich schnell dosierter Oxalsäure. a) Zugabe über 30 min, nach 24 h Absetzdauer; b) Zugabe über < 1 min, 24 h Absetzdauer; c) Zugabe über < 1 min, 48 h Absetzdauer.

Trotz des Vorteils von Mikromischern bei der schnellen Mischung zweier Medien, ist ihr Einsatz für die Bildung des Zinkoxalat-Gels begrenzt. Bei der Mischung kommt es umgehend zum Ausfallen des Produkts, auch wenn die Gelierung im Batch erst etwas später auftritt. Das stabilste Gel wurde in den durchgeführten Versuchen mit höherer Konzentration an Zink erzielt. Dabei beträgt der Feststoffanteil nach der Fällung knapp 9%-wt. Die schnelle Bildung des Feststoffes und der hohe Feststoffgehalt können zu Verstopfungen der Strukturen in Mikromischern führen. Es wird die Herstellung im Batch empfohlen. Wobei die Dosierzeit der Oxalsäure geringer sein sollte als die Dauer bis zum Gelieren des Zinkoxalats. In den Durchgeführten Versuchen geschah dies nach 3 min. Es wird eine Dosierzeit von 0,5 min bis 3 min empfohlen.

In der besten Zusammensetzung betrug das Verhältnis Oxalsäure zu Zink 2 : 1. Auch Duffy et.al. konnten einen positiven Effekt eines höheren Verhältnisses an Oxalsäure messen. [33] Der Effekt ist vergleichbar mit der Geschwindigkeit der Zugabe von Oxalsäure. Langsame Zugabe und ein geringer Überschuss an Säure begünstigen ihrer Arbeit nach ein orientiertes Wachstum entlang einer Kristallachse, was beim späteren Behandeln zu Agglomeration entlang dieser Facette führt. Einen Einfluss des pH-Wertes konnte ausgeschlossen werden, so dass für den positiven Effekt auf die Reinheit und das Gel tatsächlich ein Überschuss an Oxalat benötigt wird.

Die Versuche zur Bildung des Gels in der besten Zusammensetzung konnte im Batch zweimal um den Faktor 10 nach oben skaliert werden ohne, dass sich ein Einfluss auf die Eigenschaften des Gels zeigte. Das unter optimalen Bedingungen hergestellte Gel konnte über mehrere Monate gelagert werden, ohne dass es deutlich stärker sedimentierte als zuvor. Daher wird davon ausgegangen, dass die Struktur des Zinkoxalats nach den ersten Stunden keinem weiterem Alterungsprozess unterliegt.

Die Untersuchung des Zinkoxalat-Gels mittels TEM zeigt eine amorphe Struktur ohne erkennbare übergeordnete Ordnung. Stellenweise lässt sich ein netzartiges Muster erkennen. Es ist jedoch nicht klar, ob dieses bereits in der gelartigen Probe vorlag oder erst durch Trocknungseffekte entstand. Amorphe Strukturen können durch schnelle Fällung entstehen, wenn das Material bei der Kristallisation keine Zeit hat, die feste Raumordnung eines Kristallgitters einzunehmen. Sie besitzen

eine geringere Dichte als das kristalline Material, auf Grund der geringeren Packungsdichte. Hierin könnte eine Erklärung dafür liegen, dass sich durch schnelle Zugabe erzeugte Gel weniger stark absetzt.

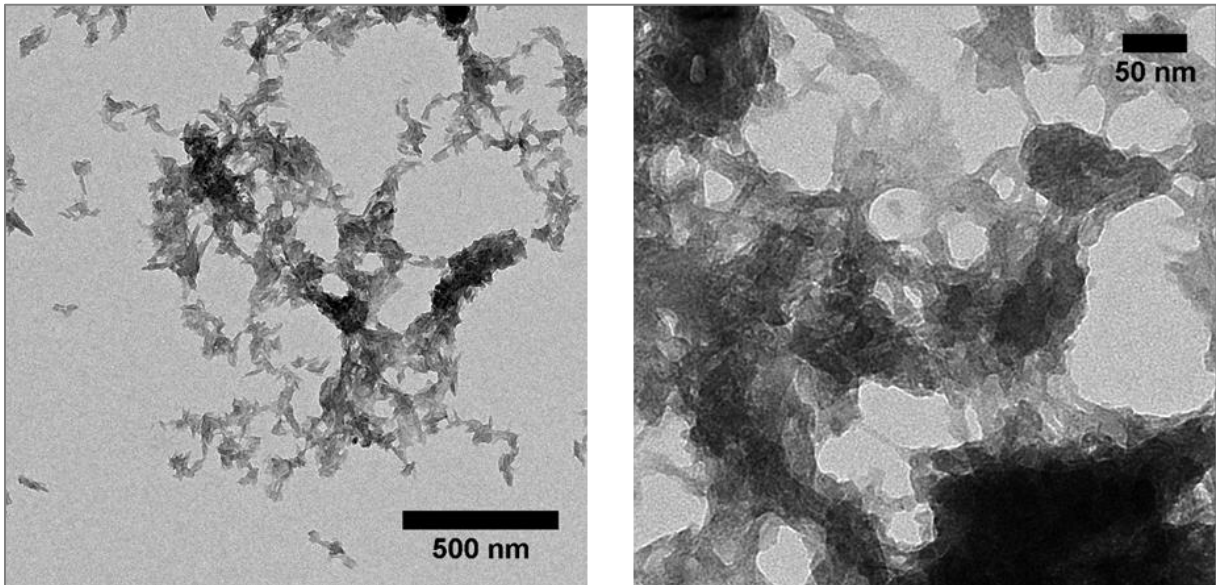


Abbildung 5-13: TEM-Aufnahme einer Zinkoxalat-Probe nach sechstündiger Trocknung bei 250 °C.

Das in Abbildung 5-13 dargestellte Aussehen im TEM lässt sich auch nach einer 6 stündigen Wärmebehandlung bei 250 °C beobachten. Bei dieser Temperatur kommt es also noch nicht zum Zersetzen des Oxalates zu Zinkoxid. Das Material muss bei höheren Temperaturen kalziniert werden, um sich zu zersetzen. Dies stimmt überein mit den Beschreibungen der Zinkoxalatzerersetzung in der Literatur.

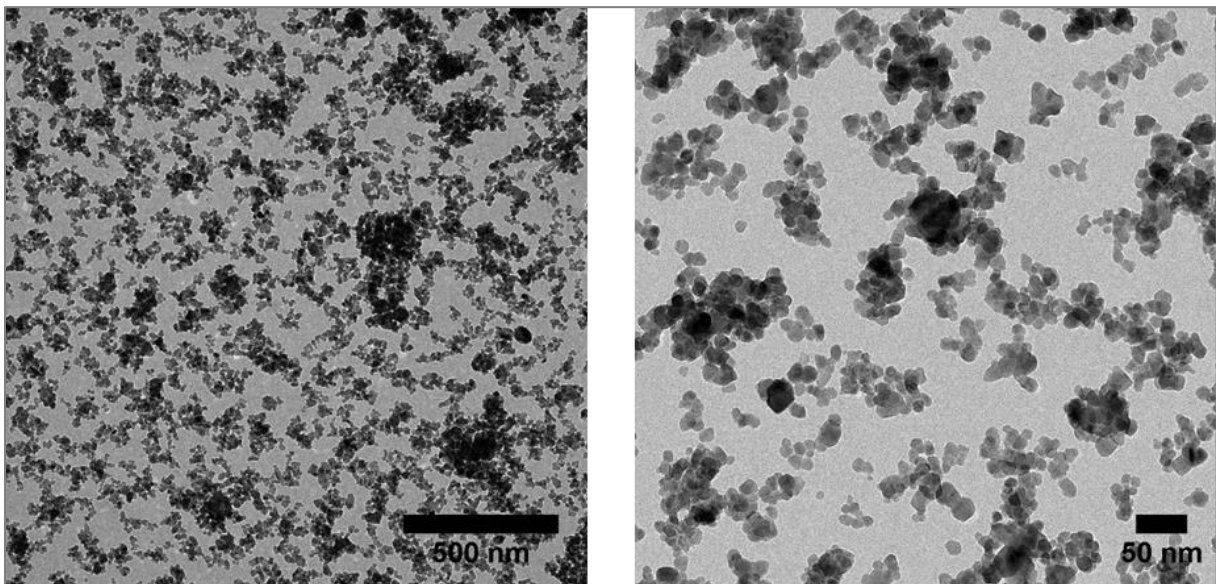


Abbildung 5-14: TEM-Aufnahme einer Zinkoxalat-Probe nach neunständiger Kalzinierung bei 350 °C.

Nach der Kalzinierung bei 350 °C zeigt sich unter dem TEM ein stark verändertes Bild. Statt dem amorphen Netz sind deutlich einzelne Partikel auszumachen. Auch wenn diese in Grüppchen auftreten, lassen sich die einzelnen Partikel klar voneinander abgrenzen.

Die mittlere Größe beträgt etwa 10 nm wobei auch Partikel größer 20 nm vorhanden sind. Vergleichbare Größen wurden auch in der recherchierten Literatur gefunden. [33,50] Es ist dabei hervorzuheben, dass die Gele in diesen Veröffentlichungen mit einer finalen Konzentration von  $< 0,05 \text{ mol/l}$  und mit Ethanol als einzigem Lösemittel hergestellt wurden. Die durchgeführten Versuche zeigen daher, dass es nicht notwendig ist die Synthese in reinem Ethanol durchzuführen, sondern, dass auch Wasser den Großteil des Lösemittels ausmachen kann. Daneben kann auch die Konzentration der Lösung vor der Fällung um mehr als den Faktor 10 erhöht werden. Beides führt nicht dazu, dass die Partikelgröße des fertigen Produkts maßgeblich beeinflusst wird.

### Ausbeute

Wie bereits für die  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikelsynthese wurde auch für die Herstellung des Zinkoxalat-Gels eine Massenbilanz erfasst. Im Gegensatz zur Synthese der Kupferpartikel verliert der Reaktionsansatz bei der Oxalat-Fällung über die Reaktionsdauer kaum an Masse und damit an Lösemittel.

Um das Zinkoxalat vom restlichen Reaktionsmedium abzutrennen kann die Stabilität des Gels durch Zugabe von Ölsäure gebrochen werden. Dies führt zu einem Niederschlagen der Zinkoxalat Partikel. Wie auch bei den  $\text{Cu}^0$ -Partikeln werden zum vollständigen Niederschlagen aller Partikel 10%-wt der Masse des fertigen ZnO an Ölsäure zudosiert. Die Zugabe eines weiteren Antisolvent ist nicht nötig. Etwa 1/3 des Ansatzes werden als feuchter Niederschlag gewonnen.

Anschließend wird das Gel bei zunächst bei  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  und dann bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Trockenmasse wird erneut ausgewogen. Ungefähr 10% der ursprünglichen Reaktionsmasse bleiben als Feststoff zurück. Es gibt auch hierbei eine gute Übereinstimmung mit der theoretisch erzeugten Masse Zinkoxalats. Es kann also auch hiermit bestätigt werden, dass bis zu  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  noch keine Zersetzung dieser Vorstufe stattgefunden hat. Weiter kann geschlossen werden, dass das Zinkoxalat nach der Wärmebehandlung bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht als Dihydrat vorliegt.

*Tabelle 5-6: Massenbilanz für die Zinkoxalat-Herstellung. Das Gewicht des Produktes nach dem jeweiligen Prozessschritt wird in Relation zur Masse des gesamten Ansatzes, des Zinkoxalat-Präkursors und dem Zinkoxid gestellt.*

	Reaktionsmasse	Zinkoxalat	Zinkoxid
<b>Reaktion</b>	99%		
<b>Separation</b>	31%	332%	626%
<b>Trocknung (<math>250 \text{ }^\circ\text{C}</math>)</b>	10%	107%	202%

Bis zu dem bilanzierten Punkt des Prozesses wird kaum Produkt verloren. Wie typisch für Fällungsreaktionen ist die Umsetzung des ursprünglichen Salzes vollständig. Die Gesamtausbeute für die Zinkoxalat-Synthese liegt in der gleichen Höhe wie die Ausbeute der Synthese der  $\text{Cu}^0$ -Partikel. Daher muss dies beim Mischen der beiden Reaktionsmassen nicht gesondert beachtet werden, sondern diese können im gewünschten Cu : Zn Verhältnis vermengt werden.

Auch die Isolation der fertigen Partikel wird in beiden Fällen durch die Zugabe des Tensides Ölsäure bewerkstelligt. Für beide Verfahren führt die Dosierung von 10%-wt, bezogen auf die Partikelmasse, zum Niederschlagen der selbigen. Das reine Verändern des Lösemittels bewerkstelligt dies nicht. Daher können die beiden Produktgemische vereint und homogenisiert werden und erst durch nachfolgende Zugabe von Ölsäure werden beide Partikelspezies kollektiv niedergeschlagen.

### 5.4.3. Imprägnierte Cu/ZnO-Katalysatoren

Für den Katalysator #1 wurde zunächst geprüft mit welchem Lösemittel sich die Partikel am besten auf das ZnO aufzutrocknen lassen. Da es sich um hydrophob stabilisierte Cu-Partikel handelt, wurden die drei organischen Lösemittel Toluol, Hexan und THF gewählt. In erstem fand die Synthese der Partikel statt, von einer guten Dispergierung hierin war daher auszugehen. Hexan und THF sind ähnlich unpolar, weisen jedoch einen deutlich niedrigeren Siedepunkt auf. Dennoch wurden alle drei Versuche bei 120 °C getrocknet. In Abbildung 5-15 sieht man die Ergebnisse nach dieser Trocknung.

Beim Testen der drei Lösemittel zeigt sich, dass Toluol sehr gut geeignet ist, um das ZnO bei der Trocknung gleichmäßig mit den Kupfer-Partikeln zu tränken. Nahezu alle redispergierten Partikel haben sich bei der Trocknung auf dem Pulver abgeschieden. Das zeigt sich daran, dass das ursprünglich weiße Zinkoxidpulver nach der Trocknung eine durchgängig kupferrote Farbe angenommen hat. Auch sind an der Wandung des Probenglases keine Ablagerungen zu erkennen.

Bei der Verwendung von Hexan ist das ZnO nicht vollständig mit Kupfer getränkt worden. Ein Teil der Kupfer-Partikel hat sich an der Glaswandung des Gefäßes festgetrocknet. Die restlichen Partikel haben sich auf dem Zinkoxid abgesetzt. Jedoch ist dieses nicht gleichmäßig mit Kupfer durchzogen. Vielmehr liegen die Kupferpartikel oben auf dem Zinkoxidpulver auf, der untere Teil des Pulvers ist noch so weiß wie zuvor.

Auch die Wandung des Glases mit THF ist nach dem Trocknen bei 120 °C mit Kupferpartikeln belegt. Auffällig ist, dass der Trocknungsrand deutlich höher liegt, als bei den beiden anderen Versuchen, obwohl das gleiche Volumen an Lösemittel verwendet wurde, wie bei den anderen beiden Versuchen. Dennoch zeigt sich das Zinkoxidpulver kupferrot und scheint vollständig mit Kupferpartikeln durchtränkt worden zu sein.

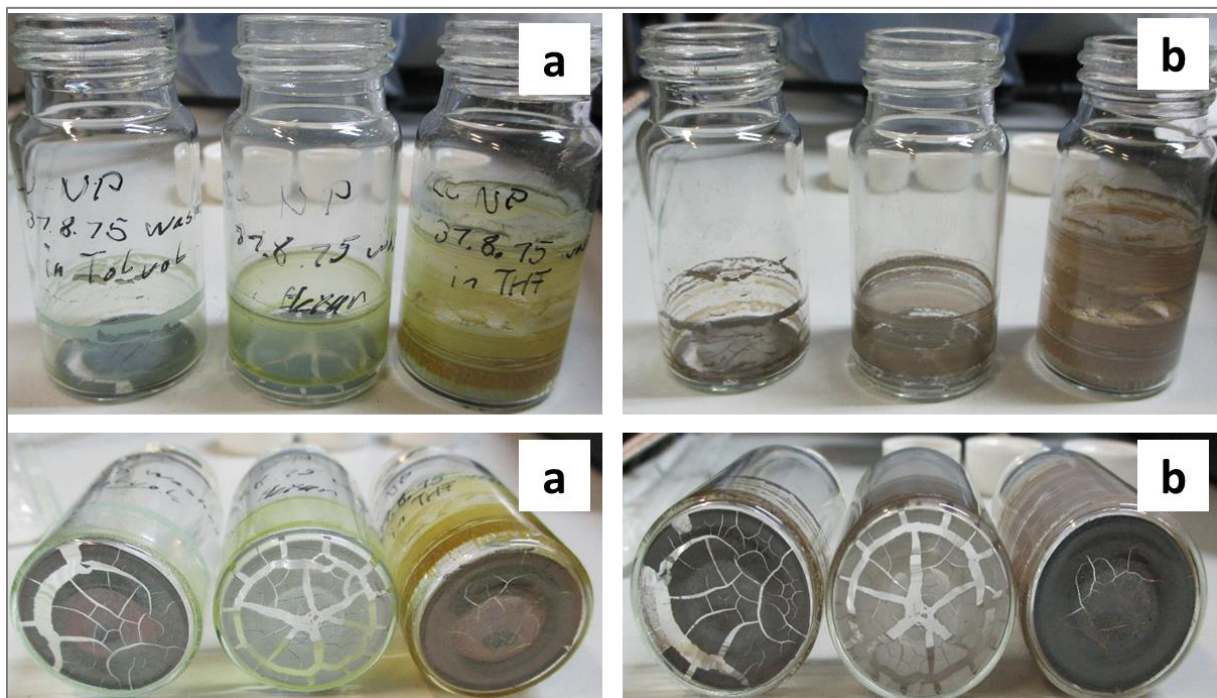


Abbildung 5-15: Trocknung und Kalzinierung von ZnO-Pulver mit Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln imprägniert. Lösemittel für die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel von links nach rechts: Toluol, Hexan und THF. a) Nach der Trocknung bei 120 °C; b) Nach der Kalzinierung bei 250 °C.

Nach dem Kalzinieren bei 250 °C bleibt das Bild gleich. Es wird noch deutlicher, dass sich bei Hexan und THF einige Kupferpartikel an der Gefäßwand abgesetzt haben. Die so behandelten Katalysatoren wurden unter dem Elektronenmikroskop untersucht. Abbildung 5-16 zeigt die Aufnahmen der drei Proben in Toluol, Hexan und THF sowie eine Elementenanalyse mittels EELS der Toluol-Probe.

Wenn Toluol zum Redispergieren verwendet wird, zeigen sich auch nach dem Kalzinieren bei 250 °C deutlich kleine Partikel, die auf dem Zinkoxid abgeschieden wurden. Die Analyse mittels EELS bekräftigt die Annahme, dass es sich bei diesen kleinen Partikeln um das Kupfer handelt. Diese Partikel haben eine Größe von etwa 5 nm bis 10 nm. Durch die Wärmebehandlung bis zu dieser Temperatur fand also kein Wachstum der Partikel durch sintern statt.

Im Gegensatz zu der Toluol-Probe finden sich bei dem Versuch mit Hexan keine Kupferpartikel auf dem ZnO. Dies stimmt mit der Beobachtung überein, dass sich auch die Farbe des Zinkoxidpulvers durch das Auftrocknen des Kupfers nicht durchgängig verändert hat. Auch auf THF zeigen sich abgeschiedene Partikel. Jedoch sind diese weniger zahlreich als beim Versuch mit Toluol.

Insgesamt zeigt sich nur Toluol als geeignet, um kommerzielles Zinkoxidpulver mit Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln zu imprägnieren. Bei Hexan und THF gibt es Verluste an Kupfer, welches nicht auf dem ZnO abgeschieden wird. Bei Hexan kommt es nicht zum vollständigen durchtränken des Pulvers. Die Kupferpartikel lassen sich zwar sehr gut in Hexan redispergieren, doch scheint sich das ZnO nahezu unbenetzt abzusetzen. Hexan weist von den verwendeten Lösemitteln den niedrigsten  $E_T(30)$ -Wert auf und ist somit am unpolarsten. Zinkoxid ist zwar nicht hydrophil, weist aber auch keinen rein hydrophoben Charakter auf. Es scheint, als wäre das Hexan zu unpolar und kann daher das Zinkoxidpulver nicht benetzen. Dies führt dazu, dass die Kupferpartikel erst dann mit dem Pulver in Berührung kommen, wenn das Lösemittel fast vollständig verdampft ist. Daher ist nur der obere Teil des Zinkoxidpulvers mit Kupferbelegt.

Darüber hinaus kam es bei Hexan und THF zu einem Verlust der Partikel an die Gefäßwandung. Die Ursache hierfür wird in dem niedrigeren Siedepunkt der beiden Lösemittel vermutet. Bei gleichem Heizgradienten kommt es bei einem niedrigeren Siedepunkt früher zum Sieden des Lösemittels. Durch das Aufkochen werden Partikel an der Wandung verteilt. Bei Toluol mit deutlich höherem Siedepunkt nimmt das Volumen der Flüssigkeit zunächst stärker durch Verdunstung ab, bevor der eigentliche Siedepunkt erreicht wird. Dadurch kommt es zu keinem so starken Aufwallen der Flüssigkeit, ein Verteilen von Partikeln durch Spritzen wird vermieden.

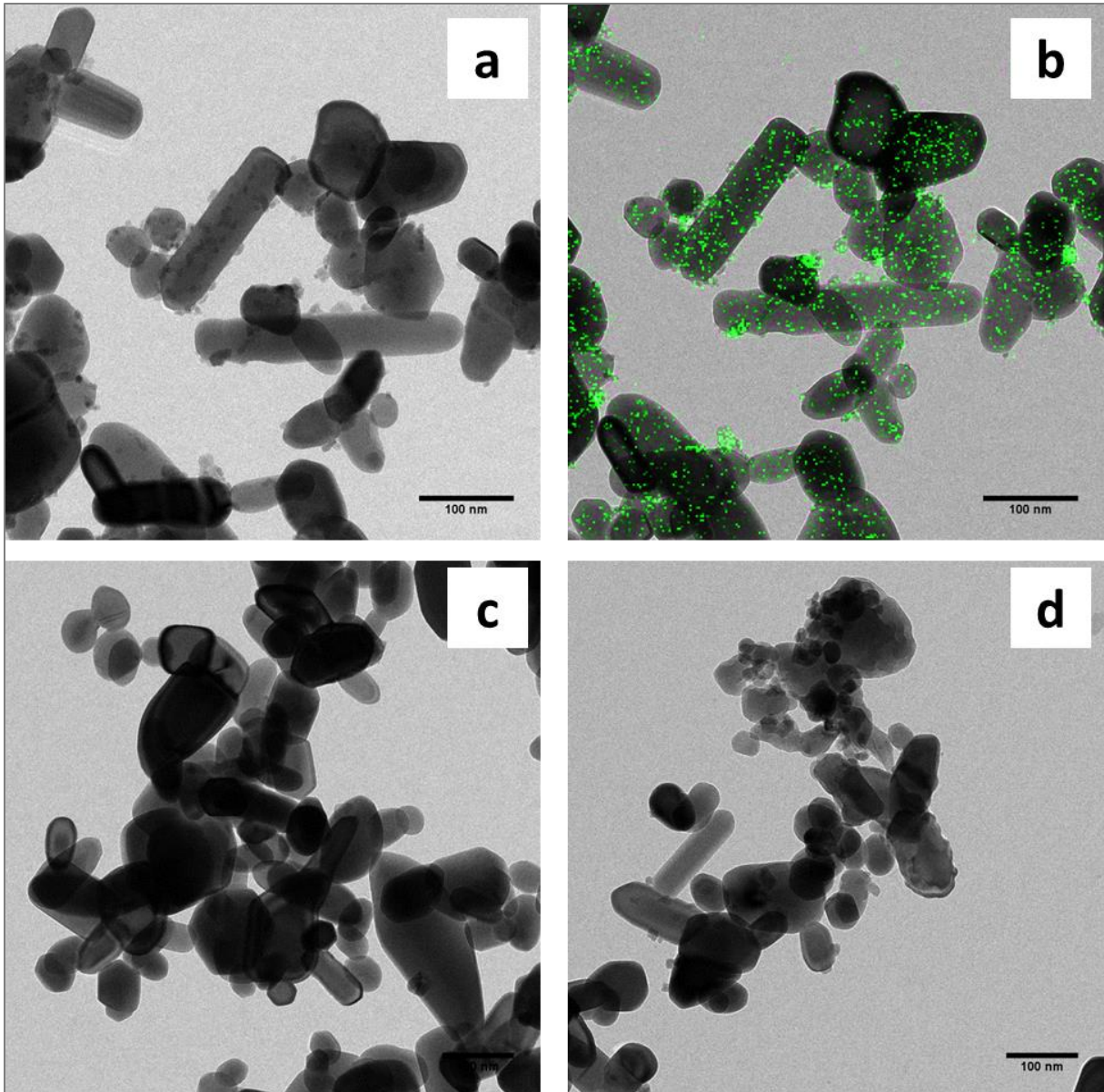


Abbildung 5-16: TEM-Aufnahmen von ZnO-Pulver mit Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln imprägniert, bei 120 °C getrocknet und bei 250 °C kalziniert. a) Cu<sup>0</sup>-Partikel zuvor in Toluol redispergiert; b) EELS-Aufnahme des Kupfers in a; c) Cu<sup>0</sup>-Partikel zuvor in Hexan redispergiert; d) Cu<sup>0</sup>-Partikel zuvor in THF redispergiert.

Auf Grund der schlechten Verteilung des Kupfers auf dem Zinkoxid bei den Versuchen mit Hexan und THF wurden für diese Proben keine größeren Mengen angefertigt. Mit Toluol wurden mehrere Gramm Zinkoxid mit redispergierten Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln imprägniert und durch Kalzinierung ein Katalysator erzeugt. Dieser wurde auf seine katalytische Aktivität hin untersucht.

Insgesamt wurden durch das Verfahren der Imprägnierung etwa 4 g Katalysator erzeugt. Anders als bei dem Versuch im kleineren Maßstab, zeigten hierbei nach dem Kalzinieren keine deutlich erkennbaren, kleinen Partikel auf dem Zinkoxid. Die TEM Aufnahme in Abbildung 5-16 zeigt nur deutlich größere Cluster von Kupfer. Die Analyse mittels EELS weist dennoch das Vorhandensein von Kupfer auf. Diese liegt jedoch nicht mehr als einzelne Partikel vor. Es ist also davon auszugehen, dass es während der Wärmebehandlung zum Sintern des Kupfers kam.

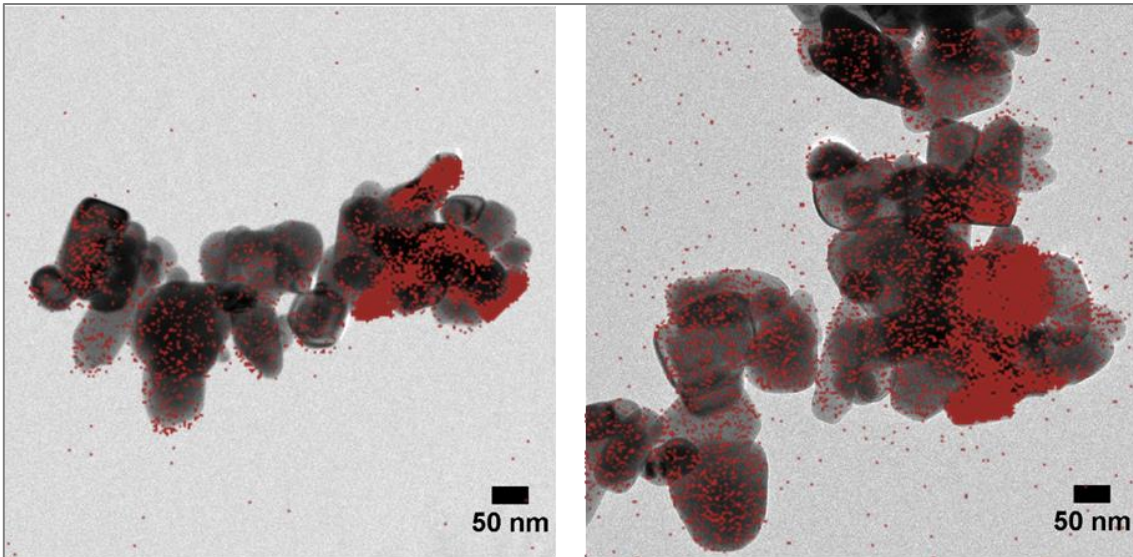


Abbildung 5-17: TEM- und EELS Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #1.1, nach der Kalzinierung bei 250 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar.

Für die katalytischen Tests im Durchfluss-Mikroreaktor muss der fertige Katalysator noch mit einem Binder vermengt und auf die Oberfläche der Mikrokanäle aufgebracht werden. Hierin wird er nachfolgend eingebrannt.

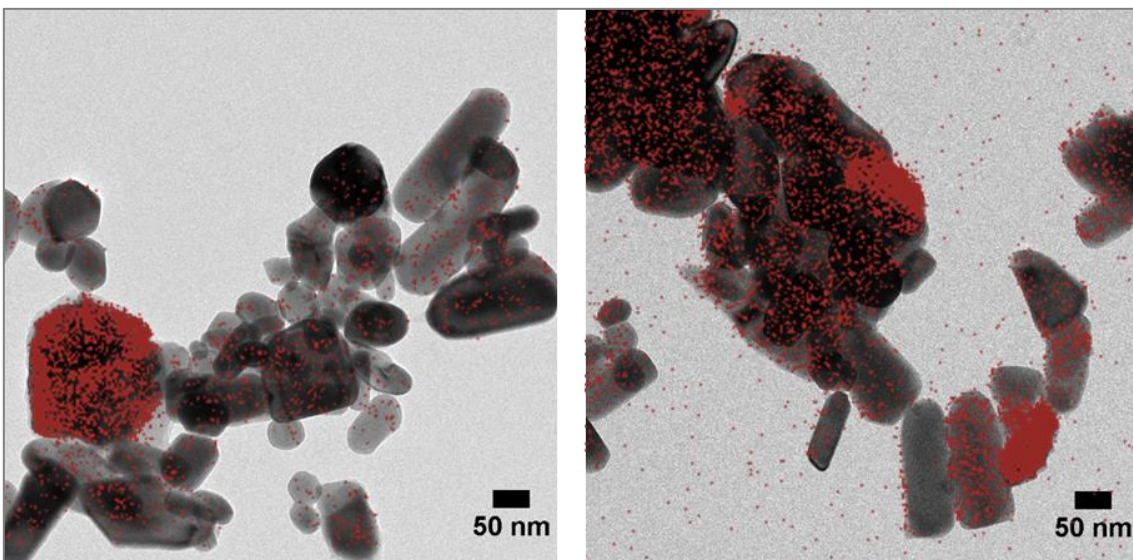


Abbildung 5-18: TEM- und EELS Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #1.1, nach dem Vermengen mit einem Polymerbinder und anschließender Kalzinierung bei 250 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar.

Auch nach dieser erneuten Wärmebehandlung wird der Katalysator mittels TEM und EELS untersucht. Abbildung 5-18 zeigt erneut, dass Kupfer auf der Oberfläche des Zinkoxides vorhanden ist. Dieses ist jedoch nicht vollständig homogen verteilt. Auf dem erstellten TEM-Grid finden sich Regionen mit mehr und mit weniger Kupfer. Auch in einzelnen Regionen finden sich ZnO-Partikel, die keine oder kaum Belegung mit Kupfer aufweisen.

Wegen der durchwachsenen Ergebnisse der Versuche mittels Auftrocknung des Kupfers auf Zinkoxid, wurde in einem weiteren Versuch das kolloidale Kupfer auf das Zinkoxid gefällt. Der Niederschlag wurde ebenfalls bei 120 °C getrocknet und bei 250 °C kalziniert. Abbildung 5-19 zeigt den so erzeugten Katalysator nach dem Kalzinieren. Es ist ein deutlicher Unterschied zu den Proben durch Trocknung zu erkennen. Auch hier lassen sich deutlich die kleineren Kupferpartikel auf dem ZnO ausmachen, sie sind

jedoch zahlreicher vorhanden und homogener über die gesamte Probe verteilt. Jedoch finden sich auch hierbei einzelne ZnO Partikel, auf denen sich kein Kupfer niedergeschlagen hat.

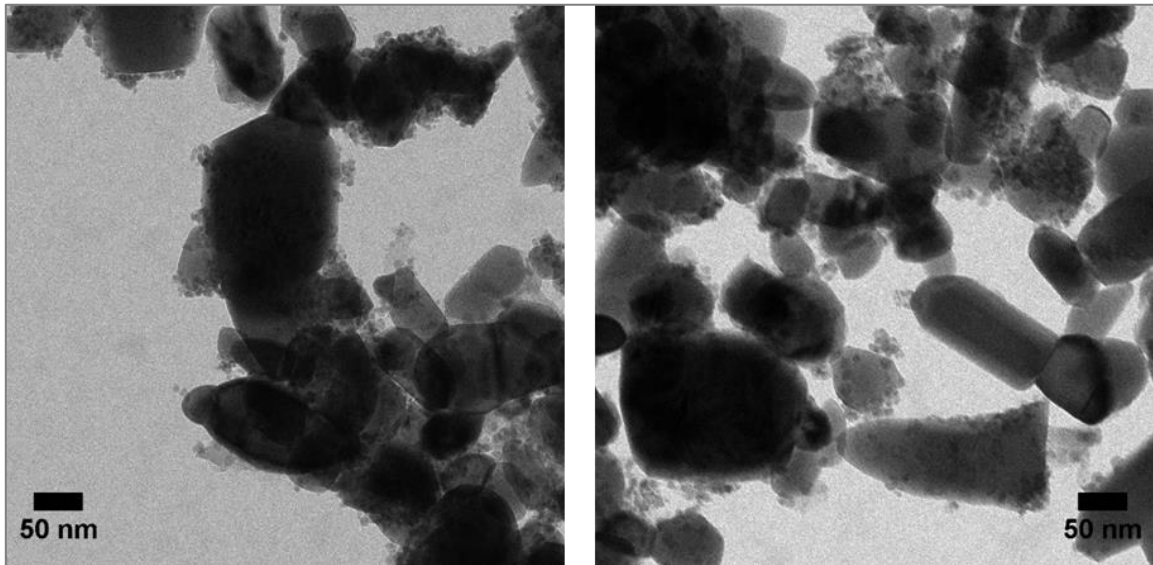
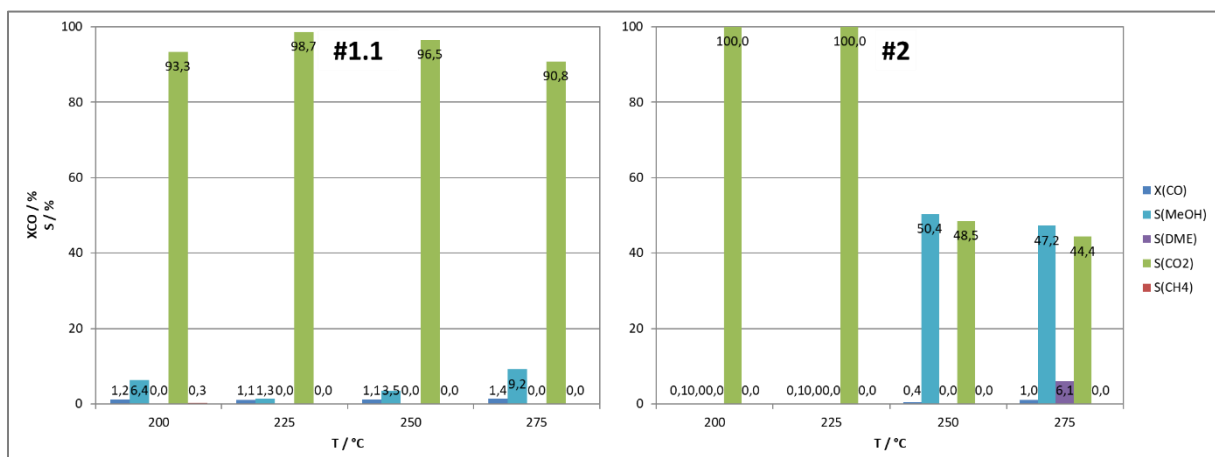


Abbildung 5-19: TEM-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #2, für den Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel auf ZnO-Pulver gefällt wurden. Der Katalysator wurde bei 250 °C kalziniert.

Die beiden Katalysatoren #1.1 und #2 wurden in die Kanäle eines Mikroreaktors eingebracht und am Fraunhofer IMM auf ihre Aktivität hin untersucht. Für beide Proben zeigt sich dabei kein merklicher Umsatz von CO, unabhängig davon welche Temperatur für die Synthese gewählt wurde. Erst ab > 250 °C lässt sich eine Steigerung der Selektivität für Methanol erkennen. Insgesamt müssen diese Proben jedoch als nicht katalytisch aktiv bezeichnet werden.

Hervorzuheben ist dabei, dass diese beiden Proben bei einer deutlich niedrigeren Temperatur kalziniert wurden als alle anderen Proben. Die maximale Temperatur bei der Wärmebehandlung dieser beiden Katalysatoren betrug 250 °C. Dies liegt 100 °C niedriger als bei allen anderen Versuchen. Jedoch wurde für diese beiden Proben ein anderes Kupfersalz als Edukt eingesetzt, als bei den anderen Proben. Für #1.1 kam Kupferchlorid zum Einsatz und für #2 wurde Kupfersulfat verwendet. Von Chlorid ist bekannt, dass es das Sintern von Kupfer fördert. Dies kann als Grund dafür interpretiert werden, dass es bei #1.1 bereits bei dieser Temperatur zum Sintern kam. Schwefel auf der anderen Seite ist als Katalysatorgift bekannt und war der Grund warum in den ersten Jahren der Methanolsynthese keine Cu/ZnO-Katalysatoren eingesetzt werden konnten.



## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

Abbildung 5-20: Umsatz und Selektivität der Katalysatoren #1.1 und #2 für die Methanolsynthese aus Synthesegas in einem Mikrodurchflussreaktor bei verschiedenen Temperaturen.

Die geringe Aktivität der beiden Katalysatoren kann also auf mehrere Punkte zurückgeführt werden. Die Vergiftung mit Chlorid begünstigt ungewolltes Sintern von Kupfer und reduziert dadurch die aktive Oberfläche. Die Vergiftung mit Schwefel deaktiviert den Katalysator. Daneben besteht auch noch die Möglichkeit, dass die Temperatur beim Kalzinieren zu niedrig war, um ein aktives Komposit aus Cu/ZnO zu erzeugen. Dies kann einerseits darin begründet sein, dass die Tammann- und Hüttig Temperaturen von Cu, CuO und ZnO noch nicht ausreichend überschritten bzw. angenähert wurden. Ein weiterer möglicher Grund für die fehlende Ausbildung einer aktiven Verbindung ist, die Verwendung von Oleylamin und Ölsäure als Stabilisatoren. Diese sehr langkettigen Tenside verdampfen erst bei 360 °C. Es kann also sein, dass eine Verbindung von Cu-Zn durch das Abschirmen mit Tensid verhindert wurde.

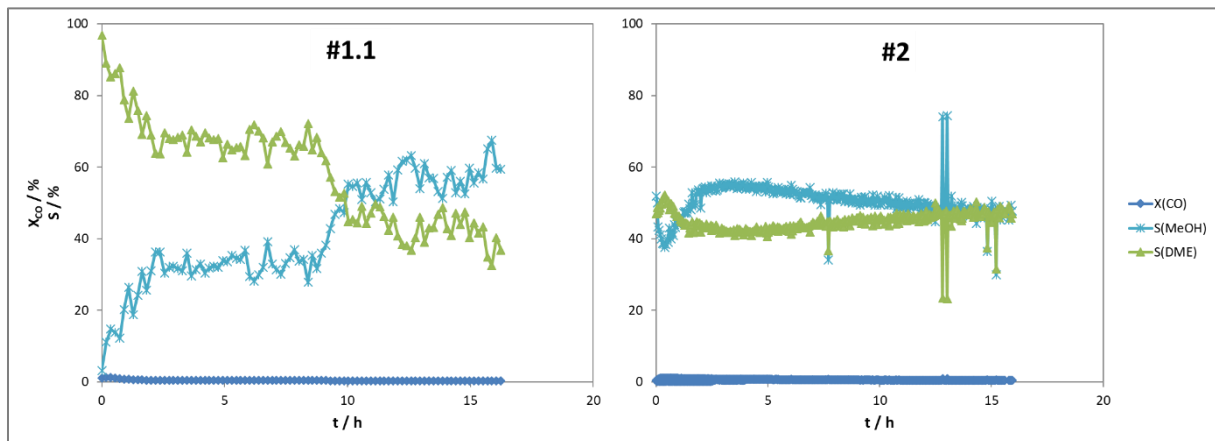


Abbildung 5-21: Langzeittest zu Umsatz und Selektivität der Katalysatoren #1.1 und #2 für die Methanolsynthese in einem Mikroreaktor bei 275 °C.

Werden die beiden Katalysatoren längere Zeit in einem Mikroreaktor für die Methanolsynthese eingesetzt, verändert sich ihr Aktivität kaum. Zwar kann für Probe #1.1 beobachtet werden, dass die anfänglich sehr niedrige Selektivität für Methanol steigt, der CO-Umsatz bleibt jedoch nahezu nichtig. Auch bei Probe #2 verändert sich der CO-Umsatz nicht bei längerem Betreiben bei 275 °C. Für diesen Katalysator kann auch kaum eine Veränderung der Selektivität beobachtet werden.

Insgesamt kann geschlossen werden, dass die Imprägnierung von ZnO-Pulver mit Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln und anschließendes Kalzinieren bei 250 °C in dieser Arbeit nicht zu einem aktiven Katalysator geführt hat. Es ist jedoch nicht eindeutig, ob dies an der Methode, den verwendeten Edukten und somit eingebrachten Katalysatorgiften oder an der niedrigen Kalzinierungstemperatur liegt.

Trotz des schlechten Abschneidens der katalytischen Performance hat sich gezeigt, dass es möglich ist Cu-Nanopartikel auf separat hergestelltes ZnO aufzubringen. Die Partikel ließen sich durch thermische Behandlung an den Träger binden und deren geringe Größe konnte auch nach der Wärmebehandlung wiedergefunden werden. Auch wenn die katalytische Leistung sehr schwach ausfiel, ließ sich dennoch ein geringer Umsatz detektieren und eine gewisse Selektivität für Methanol war gegeben. Bei den Proben handelt es sich zwar noch nicht um konkurrenzfähige Katalysatoren, doch der Proof-of-Principle für die getrennte Synthese der Materialien ist erbracht. In der nächsten Prozessentwicklungsphase soll nun untersucht werden, welche Faktoren eine Auswirkung auf die katalytische Aktivität des Systems haben. Dazu werden die verschiedenen Herstellungsarten und Bedingungen näher erläutert und ausgewertet.

## Prozessentwicklungsphase 2

Parameteridentifikation - Screening - Analyse

### 5.4.4. Simultan reduzierter Cu/ZnO-Katalysator

Für diesen Katalysator wurden die beiden Komponenten Kupfer und Zink zusammen reduziert, isoliert und schließlich kalziniert. Nach dem Kalzinieren wurde eine Probe mittels Elektronenmikroskop und Elektronenverlustspektroskopie untersucht.

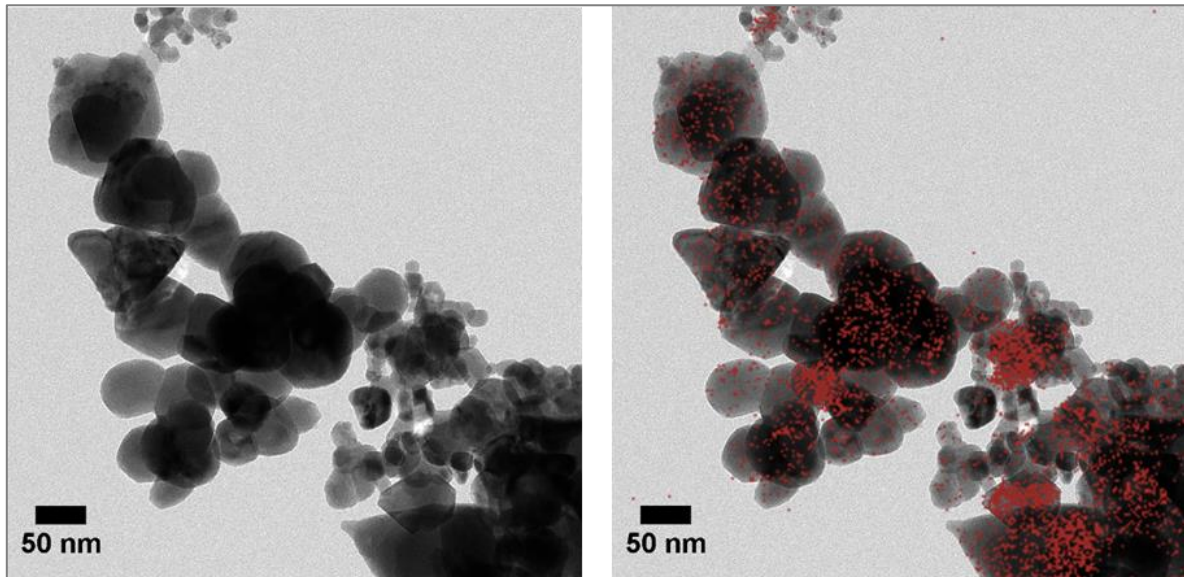


Abbildung 5-22: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #9, nach der Kalzinierung bei 360 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar.

Wie in Abbildung 5-22 zu sehen, erreichen die erzeugten Katalysatorpartikel eine Größe in der Größenordnung von 100 nm. Es lassen sich durchaus auch Partikel mit einer Größe von etwa 10 nm finden, doch es finden sich auch mehrere Partikel mit einer Größe von knapp 150 nm. Auf Grund dieser starken Streuung macht es Sinn den mittleren Durchmesser nicht über das Zahlenmittel, sondern über das Volumenmittel abzuschätzen. Für Probe #9 ergibt sich dadurch ein mittlerer Durchmesser von etwa 71 nm. Dies ist mehr als dreimal so groß wie die ZnO-Partikel, die durch die Fällung als Oxalat-Gel erzeugt wurden.

Auf der EELS Aufnahme in Abbildung 5-22 lässt sich erkennen, dass das Kupfer hauptsächlich an einzelnen Zentren gehäuft vorkommt. Auch auf dem restlichen Katalysator findet sich Kupfer, jedoch sind einige markante Stellen stärker mit Kupfer beladen. Es ist also davon auszugehen, dass auch bei dieser Probe ein vermehrtes Sintern von Kupfer während der Kalzinierung stattfand.

Unabhängig davon ist jedoch auch zu erkennen, dass auch die Partikelgröße der ZnO Phase deutlich größer ist als bei der Oxalat-Methode. Hier ist jedoch nicht eindeutig, ob die Reduktion von  $Zn^{2+}$  mit  $NaBH_4$  mit der entwickelten Methode generell zu größeren Partikel führt, als dies für  $Cu^{2+}$  der Fall ist, oder ob ebenfalls ein Wachstum während der Wärmebehandlung stattfand.

Die spezifische Oberfläche von Probe #9 ist entsprechend gering. Nur  $13,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  wurden gemessen. Diese Oberfläche entspricht Kugeln mit einem theoretischen Durchmesser von 78 nm. Dies bewegt sich genau in der Größenordnung, die über das Volumenmittel der Partikel der TEM-Aufnahme

bestimmt wurde. Bei dieser Probe kann daher davon ausgegangen werden, dass die erzeugten Partikel nicht porös sind.

Der Katalysator **#9** wurde in einem Festbettreaktor an der RUB auf seine Aktivität bei der Methanolsynthese hin untersucht. Dabei zeigte der Katalysator eine gute Selektivität für Methanol (MeOH) von >90%. Wie schon die imprägnierten Proben erreicht dieser Katalysator seinen besten Umsatz von Synthesegas bei 275 °C. Dies geht jedoch einher mit einer etwas reduzierten Selektivität. In Abbildung 5-23 ist zu sehen, dass der Umsatz an CO bei jeder Temperatursteigerung um 25 °C annähernd verdoppelt wird. Dennoch bleibt der Umsatz nur im mittleren einstelligen Bereich.

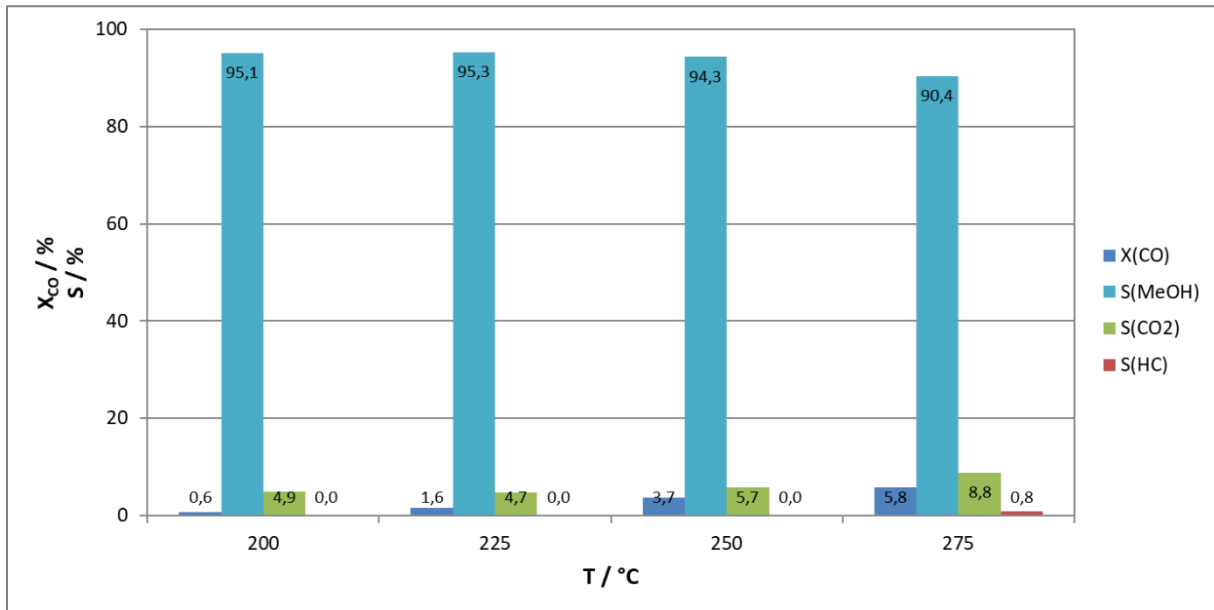


Abbildung 5-23: Umsatz und Selektivität des Cu/ZnO-Katalysators **#9** für die Methanolsynthese in einem Festbettreaktor bei verschiedenen Temperaturen.

Bei 275 °C und einem Umsatz von 5,8% erreicht der Katalysator **#9** eine Aktivität von  $72,9 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ h}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$ . Jedoch ist die Selektivität etwas geringer als bei den niedrigeren Temperaturen, so dass auch ein Teil CO<sub>2</sub> produziert wird. Bereits bei 225 °C ist der Umsatz von CO dieser Probe größer als bei den Proben **#1,1** und **#2**.

Es kann festgestellt werden, dass mit der simultanen Reduktion der beiden Komponenten Kupfer und Zink ein Methanolkatalysator erzeugt werden kann. Die Korngröße dieses Katalysators ist jedoch deutlich größer als bei vergleichbaren Katalysatoren. Dies resultiert in einer geringen spezifischen Oberfläche für die Reaktion. Dies führt dazu, dass auch der Umsatz merklich niedriger als bei Vergleichskatalysatoren liegt.

#### 5.4.5. Sequenziell reduzierter Cu/ZnO-Katalysator

Probe **#10** wurde erzeugt, indem zunächst Kupfer reduziert wurde, um anschließend auf diese Kupferpartikel Zn zu reduzieren. Die Entstandenen Cu/ZnO-Nanopartikel wurden bei 360 °C kalziniert. Von der Probe wurden TEM- und EELS-Aufnahmen angefertigt, diese sind in Abbildung 5-24 zu sehen.

Der nach diesem Vorgehen hergestellte Katalysator zeigt eine noch größere Partikelgröße des ZnO und einen noch heterogener verteilten Kupferanteil, als die vorigen Proben. Die Katalysatorpartikel liegen bei dieser Probe nicht mehr ausschließlich im Nano-Maßstab vor, sondern zeigen Feret-Durchmesser

von bis zu 250 nm. Es muss hier also eher von Mikropartikeln gesprochen werden. Diese Partikel sind deutlich unförmiger als die anderen erzeugten Katalysatoren und zeigen nur vereinzelt die für ZnO typische hexagonale Wurtzit-Struktur. Das Volumenmittel der Partikelgrößen ergibt 135 nm. Damit sind diese Partikel deutlich größer als die durch Oxalat-Fällung erzeugten Katalysatoren. Der Unterschied beträgt nahezu eine Größenordnung. Sie sind auch merklich größer als die Partikel der Probe #9 die ebenfalls die Reduktion der beiden Komponenten erzeugt wurden.

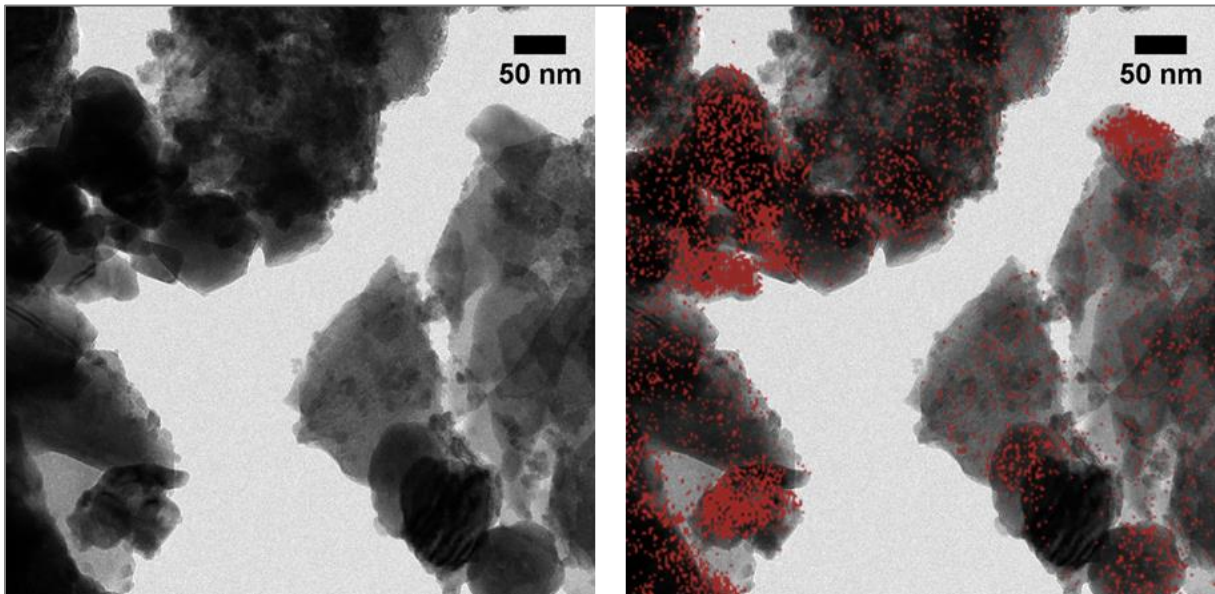


Abbildung 5-24: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #10, nach der Kalzinierung bei 360 °C. Rot eingefärbte Regime stellen den Kupferanteil dar.

Auch das Kupfer ist auf diesem Katalysator hauptsächlich an einzelnen Zentren verteilt. Auf großen Teilen des ZnO findet sich kaum Kupfer. Es ist daher auch bei dieser Probe dabei auszugehen, dass es zum Sintern des Metalls während der Kalzinierung kam. Diese Sinterstellen erreichen eine Größe von 50 – 100 nm. Damit sind allein die Kupfercluster dieser Probe größer als die Katalysatorpartikel anderer Proben.

Entsprechend niedrig fällt die spezifische Oberflächenmessung. Gerade einmal 7,5 m<sup>2</sup>/g weist diese Probe auf. Für die Annahme unporöser, sphärischer Partikel ergibt sich damit eine theoretische Partikelgröße von 139 nm, was sehr nahe am tatsächlich gemessenen Wert liegt. Trotz der großen Partikelgröße und der unregelmäßigen Form, haben sich also auch bei diesem Syntheseweg keine Poren ausgebildet.

Trotz der niedrigen spezifischen Oberfläche und der großen Kupfercluster wurde auch Probe #10 in einem Festbettreaktor auf seine Aktivität hin untersucht. Dabei zeigt sich bei allen Temperaturen ein deutlich niedriger Umsatz von CO als Probe #9 oder alle durch Oxalat-Fällung erzeugten Katalysatoren. Bei den meisten Temperaturen zeigt sich auch eine geringfügig niedrigere Selektivität, wobei die Differenz nicht signifikant ist. Der Umsatz beträgt nur etwa 1/3 von Probe #9, was dazu führt, dass auch die Aktivität mit 28,59 g<sub>MeOH</sub> h<sup>-1</sup> kg<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> ungefähr 60% niedriger liegt.

## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

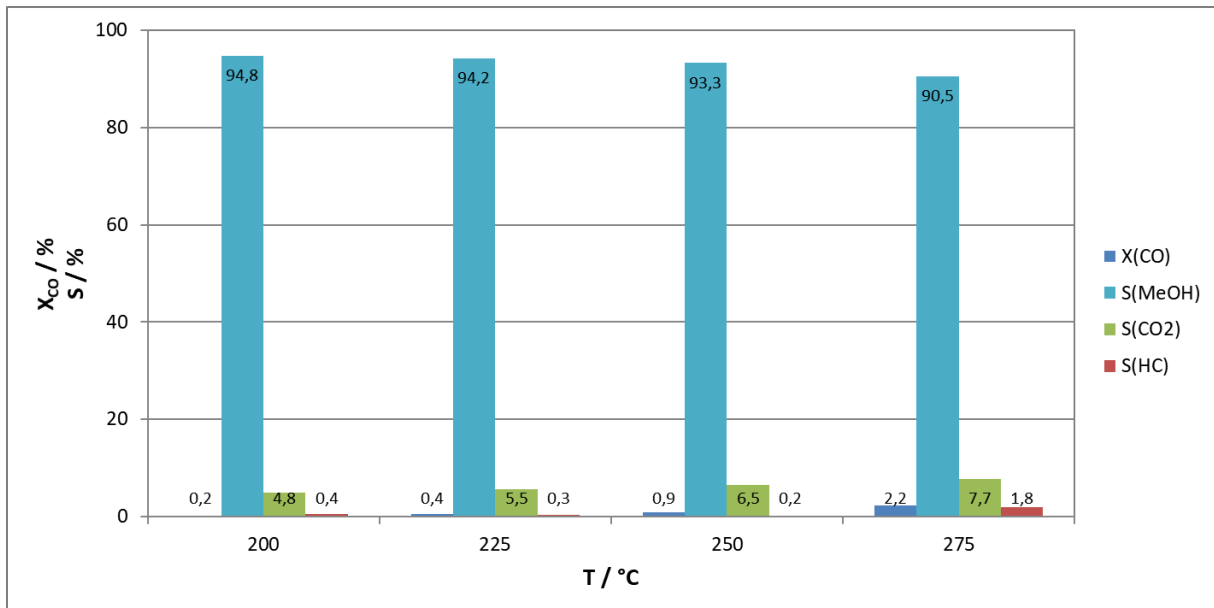


Abbildung 5-25: Umsatz und Selektivität des Cu/ZnO-Katalysators #10 für die Methanolsynthese in einem Festbettreaktor bei verschiedenen Temperaturen.

Wird die Partikelgröße der Versuche #1.1 und #2 mit denen von #9 und #10 verglichen, zeigt sich kein großer Unterschied. Die fehlende katalytische Wirksamkeit der Katalysatoren #1.1 und #2 kann also nicht darauf zurückgeführt werden, dass das kommerzielle ZnO Pulver zu groß wäre. Der deutlichste Unterschied zwischen den unwirksamen Proben #1.1 und #2 und den wirksamen ist tatsächlich die Kalzinierungstemperatur.

Dennoch führen auch die Methoden, bei welchen das ZnO durch Reduktion erzeugt wurde, nur zu sehr mäßig Produktiven Katalysatoren. Was sich als deutlichster Unterschied zwischen diesen beiden Proben herausdeuten lässt ist die unterschiedliche spezifische Oberfläche. Im Vergleich mit den anderen Proben, weisen die beiden Proben #9 und #10 eine deutlich niedrigere spezifische Oberfläche auf. Es ist anzunehmen, dass dies ein Hauptgrund für die niedrige Aktivität der beiden Katalysatoren ist.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die durch Reduktion erzeugten Proben keine konkurrenzfähigen Katalysatoren darstellen. Die Korngröße liegt deutlich außerhalb der angestrebten Größe von < 20 nm. Bei diesen Katalysatoren ist zwar eine Aktivität für die Methanolsynthese vorhanden, jedoch ist der Umsatz im Vergleich mit anderen Katalysatoren viel zu niedrig.

-

### 5.4.6. Als Zinkoxalat gefällte Cu/ZnO-Katalysatoren

Die meisten in dieser Arbeit getesteten Katalysatoren wurden mittels Oxalat-Fällung hergestellt. Dazu wurden Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in einem Kolben erzeugt und anschließend in einem parallel dazu synthetisierten Zinkoxalat-Gel dispergiert. Die Gesamte Reaktionsmasse wurde durch Niederschlagen aufgereinigt und dann kalziniert.

Für die unterschiedlichen Proben wurden verschiedene Faktoren variiert. Darunter die Edukte bei der Herstellung der Kupferpartikel, der Herstellungsprozess der Kupferpartikel und das Verhältnis von Cu : Zn der Katalysatoren.

#### 5.4.6.1. Semi-kontinuierliche Fällung (Katalysatoren #3, #4 und #14)

Wegen der großen Partikelgröße des kommerziell erworbenen Zinkoxidpulvers von 100 – 200 nm wurde auf alternative Herstellungsmethoden zur Erzeugung der ZnO Komponente zurückgegriffen. Als geeignet zeigt sich dabei die Fällung als Zinkoxalat. Die Kupferkomponente wurde weiterhin kontinuierlich erzeugt und direkt nach der Synthese zu einem zuvor synthetisierten Zinkoxalat-Gel zudosiert. Das Zinkoxalat-Gel liegt in einem alkoholischen Lösemittel vor, was zum Niederschlagen der Kupferpartikel auf dem Gel führt. Die Proben wurden nach der Temperaturbehandlung bei 250 °C und nach 350 °C im TEM analysiert.

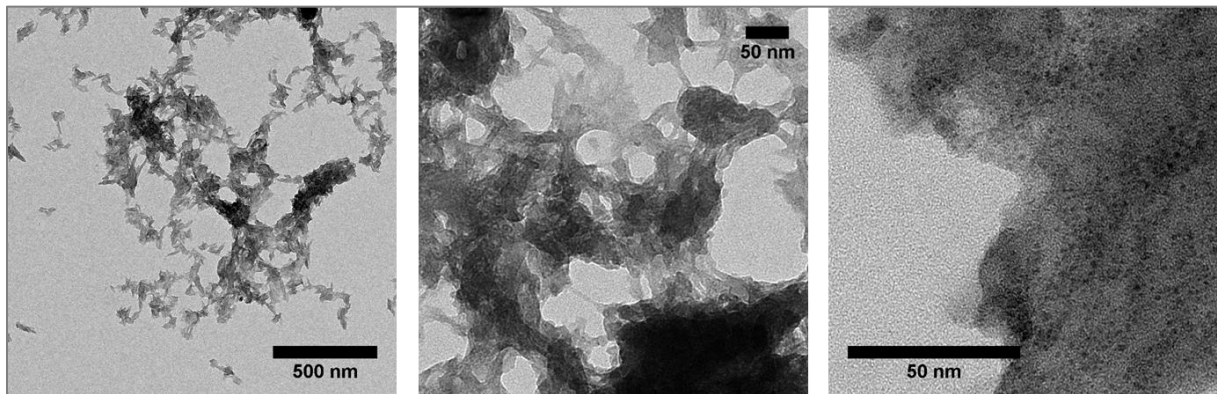


Abbildung 5-26: TEM-Aufnahmen des Präkursors von Cu/ZnO-Katalysators #3, nach der Kalzinierung bei 250 °C.

Nach der Kalzinierung bei 250 °C zeigt das Gel immer noch seine amorphe Struktur. Bei niedrigerer Auflösung lassen sich keine vereinzelt Kupferpartikel ausmachen. Bei starker Vergrößerung werden jedoch isolierte Partikel innerhalb der Struktur des Gels sichtbar. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen Partikeln um die zuvor synthetisierten Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel handelt. Dies haben auch nach dem dispergieren in dem Zinkoxalat-Gel und der Wärmebehandlung noch einen mittleren Feret-Durchmesser von 2,3 nm. Dies entspricht der Größe für Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel nach dem in Kapitel 4 entwickelten Prozess. Es fand also durch die durchgeführten Arbeitsschritte kein Wachstum der Partikel statt.

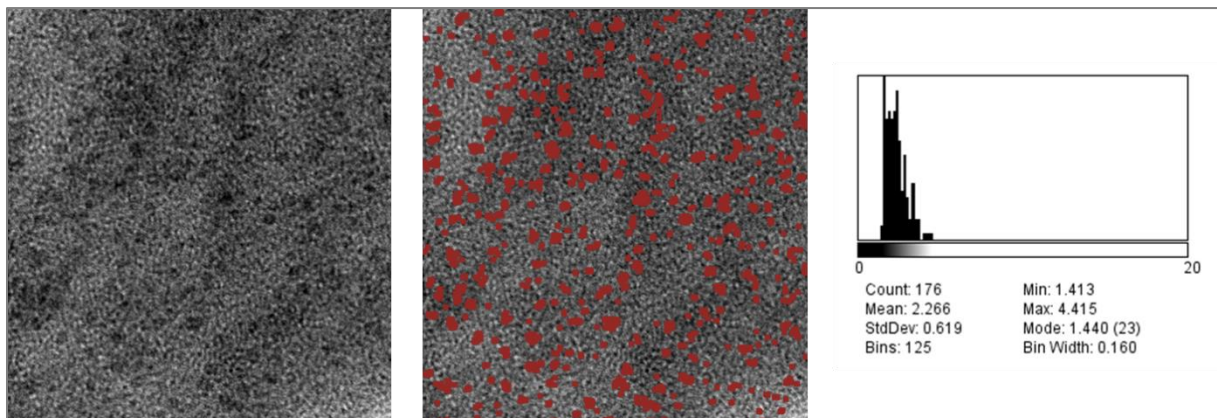


Abbildung 5-27: Größenbestimmung der Cu-Nanopartikel welche auf dem Präkursor von Katalysator #3 nach der Wärmebehandlung bei 250 °C vorliegen. Es handelt sich um einen Ausschnitt der TEM-Aufnahme in Abbildung 5-26 (rechts).

Nach der weiteren Wärmebehandlung bei 350 °C im Muffelofen zeigt sich ein deutlich verändertes Bild. Auf Abbildung 5-28 ist zu sehen, dass die amorphe Struktur des Gels nicht mehr vorhanden ist. Kristalle mit einem mittleren Feret-Durchmesser von 15,3 nm sind zu erkennen. Damit sind die fertigen Katalysatorpartikel um eine Größenordnung kleiner als das kommerzielle Zinkoxidpulver. Im Vergleich zu den Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln ist die Partikelgröße der finalen Katalysatorpartikel etwa eine

Größenordnung größer. Vom reinen Erscheinungsbild der Kristallkörner lässt sich nicht ausmachen wo ZnO und wo Cu vorliegt.

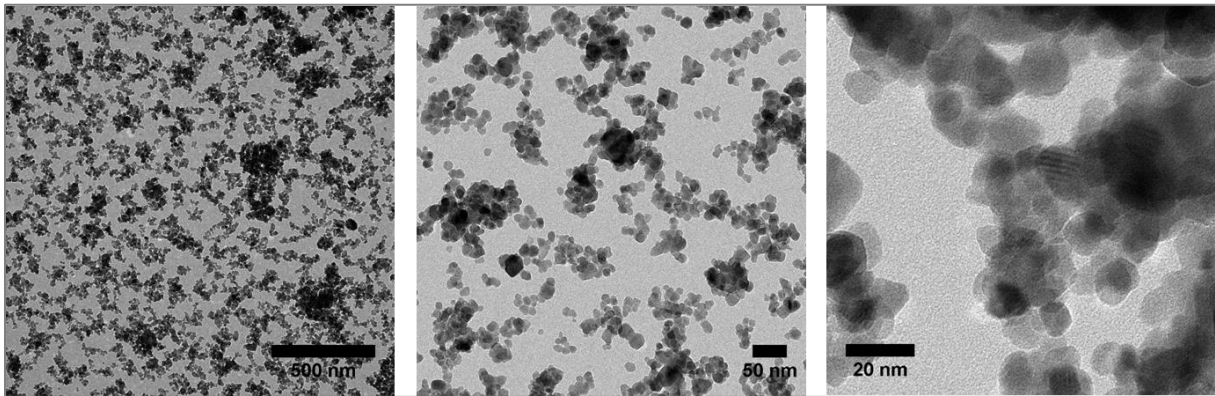


Abbildung 5-28: TEM-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #3, nach der Kalzinierung bei 350 °C.

Die Analyse mittels EELS zeigt, dass das Kupfer über alle Partikel verteilt vorliegt. Während der Kalzinierung bei 350 °C kommt es also einerseits zur Zersetzung des Zinkoxalat-Gels, andererseits kommt es nicht zum Sintern des Kupfers zu größeren Clustern. Das Kupfer bleibt homogen verteilt was eine gewünschte Eigenschaft des Katalysators darstellt. Hierin liegt ein deutlicher Unterschied zu den Katalysatoren, die mittels Auftrocknung hergestellt wurden. Da sich die Kupfer- und Zinkanteile nicht nach einzelnen Körnern differenzieren lassen, ist davon auszugehen, dass sich eine Mischphase gebildet hat.

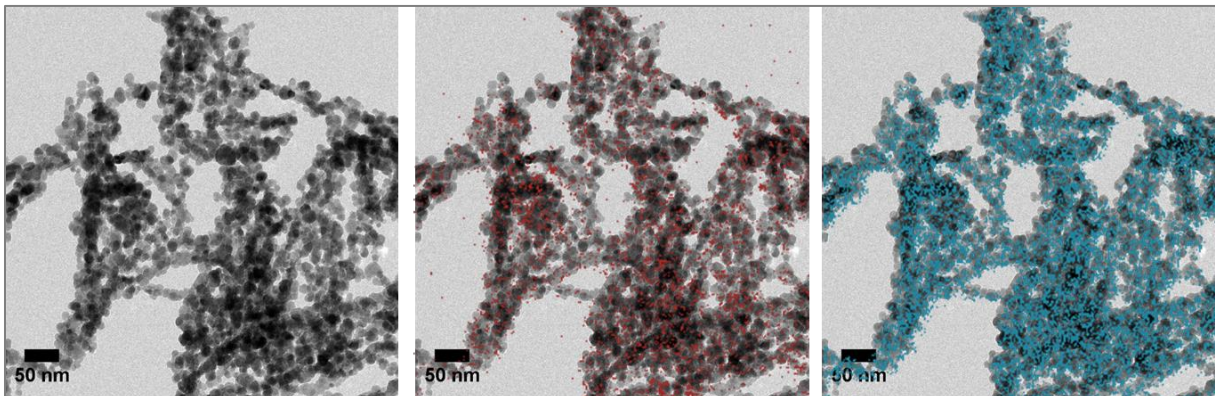


Abbildung 5-29: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #4 nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar, blau eingefärbte Regionen den Zinkanteil.

Die durchgeführten Messungen lassen jedoch keinen Schluss zu, ob es sich bei der gebildeten Mischphase um eine Legierung der beiden Metalle oder um ein Co-Oxid handelt. Auch ist es möglich, dass es sich bei den Nanokristallen um eine Kern-Schale Struktur handelt, bei der entweder die Kupferpartikel während der Zersetzung des Zinkoxalates von ZnO umschlossen wurden oder sich ein Film aus Kupfer um die entstandenen ZnO Kristalle gelegt hat.

Die Oberfläche der Probe wurde mittels BET auf 54,8 m<sup>2</sup>/g bestimmt. Dieser Wert liegt unter dem üblicherweise für den konventionellen Katalysator angegebenen Oberflächenwerten von etwa 80 m<sup>2</sup>/g. [79,80] Jedoch ist die Oberfläche des Nanokatalysators vergleichbar mit den Werten anderer Veröffentlichungen, die ebenfalls das Cu/ZnO-System untersuchten. [81]

Dadurch ergibt sich für Probe #4 ein theoretischer Durchmesser von 18,9 nm, wenn man von unporösen Partikeln ausgeht. Dies liegt sehr nahe am gemessenen Feret-Durchmesser von 15,3 nm,

welcher auf den TEM-Aufnahmen ermittelt wurde. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass es sich auch bei erzeugten Katalysatorpartikeln um kugelförmige, unporöse Kristalle handelt.

Nur geringfügig unterscheidet sich die Ausbeute an Katalysator der beiden Synthesen. Sowohl bei Probe **#3** als auch bei Probe **#4** wurde eine Massenausbeute von 90% erreicht. Dabei wird angenommen, dass sich der erzeugte Katalysator vor der H<sub>2</sub>-Vorbehandlung im Reaktor aus ZnO und CuO zusammensetzt. Das Syntheseverfahren lässt sich somit gut reproduzieren.

Die beiden Katalysatoren **#3** und **#4** wurden am Fraunhofer IMM in einem Mikrodurchflussreaktor auf ihre Aktivität hin überprüft. Beide Katalysatoren wurden mit dem gleichen Prozess synthetisiert, es handelt sich lediglich um einen Versuch zur Reproduzierbarkeit. Bei Probe **#14** handelt es sich um Probe **#4**, jedoch nach einer Lagerungszeit von etwa 15 Monaten. Der Katalysator wurde ein weiteres Mal auf seine Aktivität getestet. Jedoch erfolgte dieser zweite Test an der RUB in einem Festbettreaktor. Durch die wiederholte Messung des selben Katalysators können die Ergebnisse der beiden Test-Verfahren abgeglichen werden.

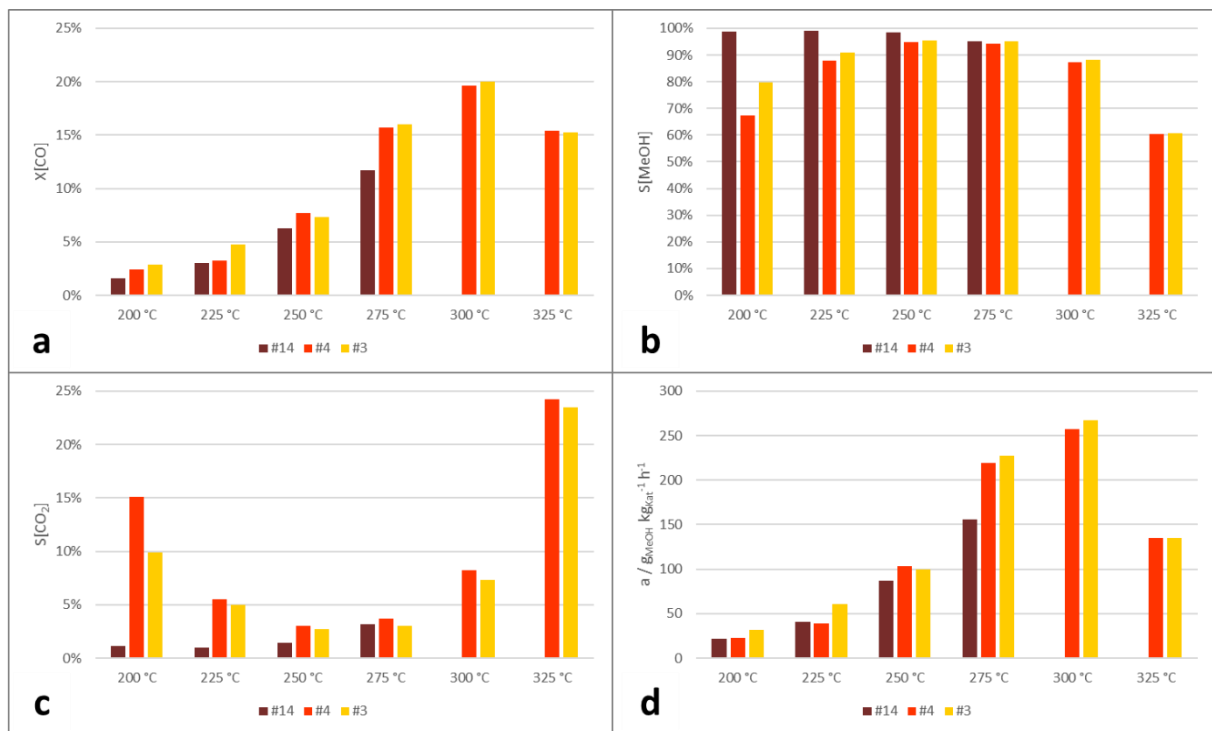


Abbildung 5-30: Katalytische Messungen der Cu/ZnO-Katalysatoren **#3**, **#4** und **#14**. Die Messungen für die Katalysatoren **#3** und **#4** erfolgten in eine Mikrodurchflussreaktor, Katalysator **#14** wurde in einem Festbettreaktor vermessen. a) Umsatz an CO; b) Selektivität für Methanol; c) Selektivität für CO<sub>2</sub>; d) Aktivität der drei Katalysatoren.

Zunächst werden in Abbildung 5-30 die beiden Testverfahren verglichen. Probe **#14** wurde dabei im Festbett untersucht, **#4** und **#3** im Durchflussreaktor. In beiden Reaktoren wurde eine Raumgeschwindigkeit (WHSV) von  $3 \text{ l g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  über den Volumenstrom des Eingangsstroms eingestellt. Dadurch sind die Werte für Umsatzung und Selektivität direkt vergleichbar. Besonders interessant sind für den Vergleich **#14** und **#4**, da es sich hierbei um den gleichen Batch handelt, lediglich das Untersuchungsverfahren unterscheidet sich.

Wird der Umsatz des Synthesegases der beiden Proben betrachtet, zeigt sich, dass im Durchflussreaktor der Umsatz 20% bis 50% höher liegt. Es ist also davon auszugehen, dass der Kontakt im mit dem Katalysator im Mikroreaktor besser gewährleistet ist, so dass mehr aktive Zentren zugänglich sind. Dieser Trend lässt sich jedoch nur indirekt auf die Aktivität übertragen. Bei den

niedrigeren Temperaturen 200 °C und 225 °C ist der Festbettreaktor gleich gut, erst bei 250 °C und 275 °C spiegelt sich der höhere Umsatz von **#4** auch direkt in einer höheren Aktivität wieder. Dies liegt daran, dass im Durchflussreaktor die Selektivität für Methanol bei niedrigeren Temperaturen geringer ist. Erst bei 250 °C erreichen die Katalysatoren **#3** und **#4** ihre maximale Selektivität von etwa 95%. Im Festbett zeigt der Katalysator dagegen bei allen Temperaturen eine Methanolsekivität >95%. Bei niedrigeren Temperaturen ist diese sogar noch höher.

Die Bildung von CO<sub>2</sub> ist einer der Hauptgründe, warum der Katalysator **#4** bei den niedrigeren Temperaturen weniger selektiv ist für Methanol. Bei diesen Temperaturen tritt dieses CO<sub>2</sub> zusammen mit einem zweiten Nebenprodukt auf, Dimethylether (DME). Bei Temperaturen < 250 °C ist der Katalysator im Durchflussreaktor also auch geeignet DME zu produzieren. Die Reaktionsgleichung für die Bildung beider Nebenprodukte sind als Formel 5-4 und Formel 5-3 in Kapitel 5.1.2 aufgeführt. Der Grund dafür, dass die beiden Nebenprodukte zusammen auftreten ist die Bildung von H<sub>2</sub>O bei der Kondensation von Methanol zu DME. Dieses Wasser reagiert dann mit CO weiter zu CO<sub>2</sub>. Daher treten die beiden Nebenprodukte auch nahezu in gleicher Menge auf, wie in Abbildung 5-31 zu sehen.

Interessant ist, dass diese Nebenreaktion im Festbettreaktor nicht auftritt. Üblicherweise benötigt es für die Weiterreaktion von Methanol zu Dimethylether einen Säurekatalysator wie Aluminiumoxid. Offen ist welche Komponente diese Rolle im Durchflussreaktor übernimmt die im Festbett nicht vorhanden ist. Der auffälligste Unterschied zwischen den beiden Testverfahren ist der geometrische Aufbau. Im Durchflussreaktor hat der Katalysator, sowie das Synthesegas, Kontakt zu einer größeren Wandfläche. Das Reaktormaterial ist Edelstahl. Als möglicher saurer Katalysator kommt daher Fe(CO)<sub>5</sub> in Frage, welches sich durch das Synthesegas gebildet hat.

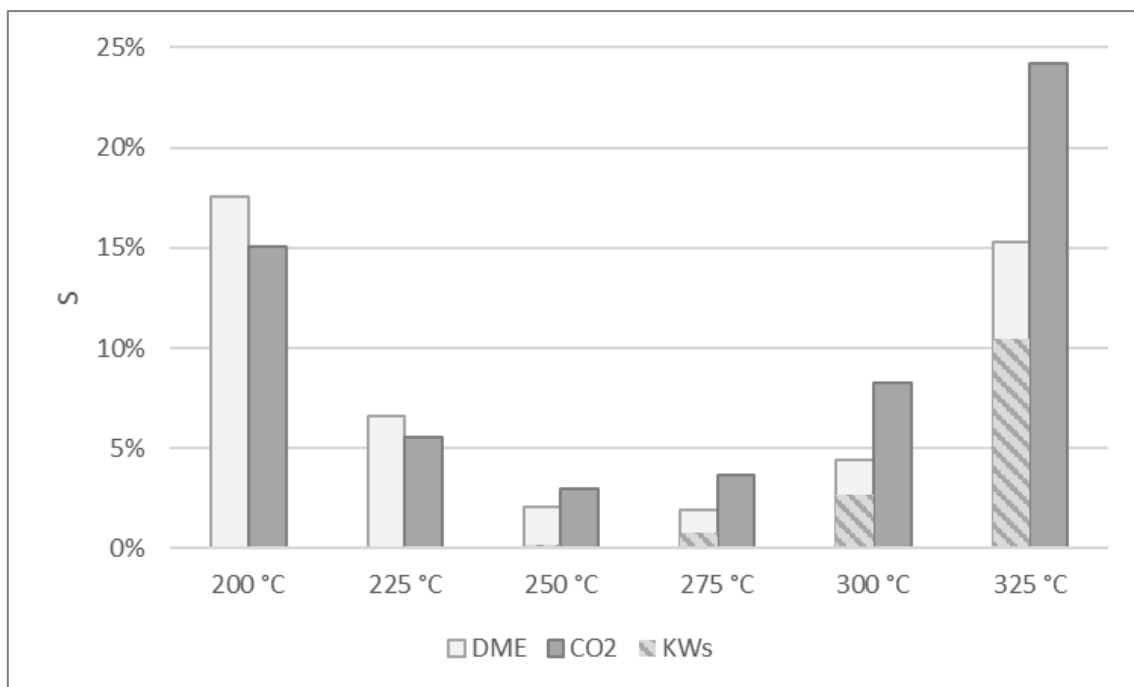


Abbildung 5-31: Selektivität für die Bildung verschiedener Nebenprodukte des Cu/ZnO-Katalysators **#4** bei der Methanolsynthese in einem Mikrodurchflussreaktor bei verschiedenen Temperaturen.

Bei noch höheren Temperaturen als 275 °C lässt sich im Durchflussreaktor abermals eine Reduktion der Methanolsekivität und ein Anstieg des Nebenprodukts CO<sub>2</sub> beobachten. Als weiteres Nebenprodukt tritt hierbei jedoch nicht hauptsächlich DME auf, sondern Methan und andere Kohlenwasserstoffe. Auch hierfür kann das Eisen der Reaktorwandung als Katalysator dienen.

Auch der Wiederholungsversuch mit Probe **#3** zeigt im Durchflussreaktor sehr ähnliche Werte für die Selektivität des Produkts, wie auch der Nebenprodukte. Die Reproduktion des hergestellten Katalysators ist also gut möglich und führt zu den gleichen Ergebnissen. Auch die Aktivität der beiden Versuche unterscheidet sich nur geringfügig. Bei 275 °C unterscheidet sich die Produktivität mit  $228 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  und  $220 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$  nur um etwa 4%. Es ist somit nicht nur das Syntheseverfahren gut reproduzierbar, auch die katalytischen Eigenschaften des Katalysators lassen sich wiederholt erzeugen.

#### 5.4.6.2. Batchweise Fällung (Katalysatoren **#5, #6, #7, #8, #11, #12** und **#13**)

Die Kupferpartikel für diese Proben wurden in einem Kolben erzeugt und anschließend in einen zweiten Kolben mit zuvor hergestelltem Zinkoxalat-Gel überführt. Hierin wurden die Kupferpartikel dispergiert, bevor sie durch Zugabe von Ölsäure zusammen mit dem Gel niedergeschlagen wurden. Die sieben Katalysatoren, die durch dieses Verfahren hergestellt wurden, lassen sich grob in zwei Versuchsreihen aufteilen. In der ersten Versuchsreihe wurden einige Parameter bei der Synthese der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel variiert, die Zusammensetzung des Katalysators blieb unverändert. In der zweiten Versuchsreihe wurde hingegen das Verhältnis von Cu : Zn variiert.

#### Einfluss der Cu<sup>0</sup>-Synthese auf den Katalysator

Bei den vier Proben wurden das Amin und das Reduktionsmittel variiert, um dadurch Kupferpartikel unterschiedlicher Größe zu erzeugen. Es sollte so untersucht werden, ob die ursprüngliche Größe der Kupfernanopartikel einen direkten Einfluss auf den finalen Katalysator hat. Mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 wird der Durchmesser der Kupferpartikel grob abgeschätzt. Die auf diese Weise berechnete Größe der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel wird in Tabelle 5-7 mit der gemessenen Korngröße der Katalysatoren verglichen. Dabei zeigt sich, dass die Größe der Katalysatorpartikel nicht direkt von der Partikelgröße des gebildeten Kupfers abhängt. Im Besonderen ist hervorzuheben, dass die Bedingungen, welche eigentlich zu besonders kleinen Kupferpartikeln führen, in den größten Partikelgröße des Katalysators resultieren.

*Tabelle 5-7: Unterschiede in der Synthese der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel für die Katalysatoren **#5, #6, #7** und **#8**, sowie die theoretische Größe der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel und die gemessene Größe der kalzinierten Katalysatoren.*

#	Name	Reduktionsmittel	$\frac{\text{Red}}{\text{Cu}}$	Lösemittel	Amin	$\frac{\text{Amin}}{\text{Cu}}$	D <sub>Cu</sub> nm	D <sub>Kat</sub> nm
5	030_2017-10-16	TBAB	0,5	Toluol	Dodecylamin	5	5,0	22,4
6	031_2017-10-18	TBAB	0,4	Toluol	Dodecylamin	2	5,3	25,3
7	032_2017-10-19	TBAB	0,2	i-Propanol	Dodecylamin	2	4,9	26,4
8	033_2017-10-19	NaBH <sub>4</sub>	0,7	i-Propanol	Dodecylamin	5	2,8	36,1

Die drei Katalysatoren **#5, #6** und **#7**, für die das Kupfer mit TBAB reduziert wurde, haben in etwa die gleiche Partikelgröße des Katalysators. Auch für diese drei Proben lässt sich nicht beobachten, dass die Größe des Katalysators von der vorhergesagten Größe des Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel abhängt. Dies lässt sich auch bei der Betrachtung den TEM-Aufnahmen in Abbildung 5-32, Abbildung 5-33 und Abbildung 5-34

erkennen. Die Verteilung des Kupfers auf dem Katalysator stellt sich auf den EELS Aufnahmen in diesen Abbildungen als überwiegend homogen dar. Wobei sich mit abnehmendem Überschuss an Amin mehr Stellen beobachten lassen, an denen es zu Kupferansammlungen kommt. Diese Cluster sind nicht auf ein vermehrtes Aufkommen von einzelnen Partikeln zurückzuführen, sondern es können klar größere kupferhaltige Kristalle ausgemacht werden. Diese Kupferpartikel sind größer als die durchschnittliche Größe der restlichen Katalysatorpartikel. Es lässt sich vermuten, dass diese Ansammlungen von Kupfer während der Kalzinierung durch Sintern entstanden sind.

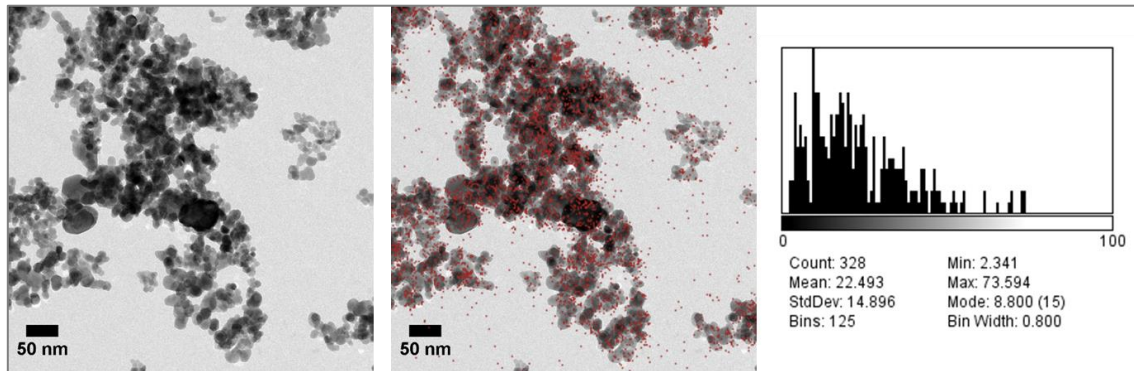


Abbildung 5-32: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #5 nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. Rechts das Histogramm der Größenauswertung mittels ImageJ.

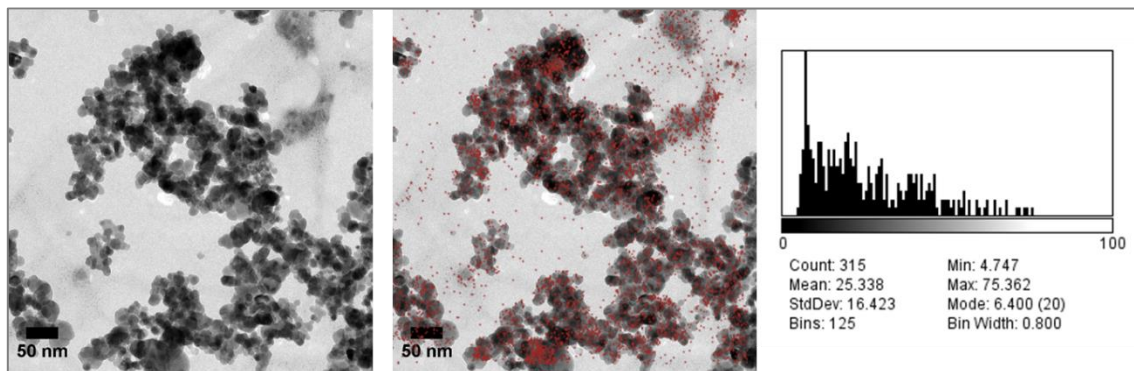


Abbildung 5-33: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #6 nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. Rechts das Histogramm der Größenauswertung mittels ImageJ.

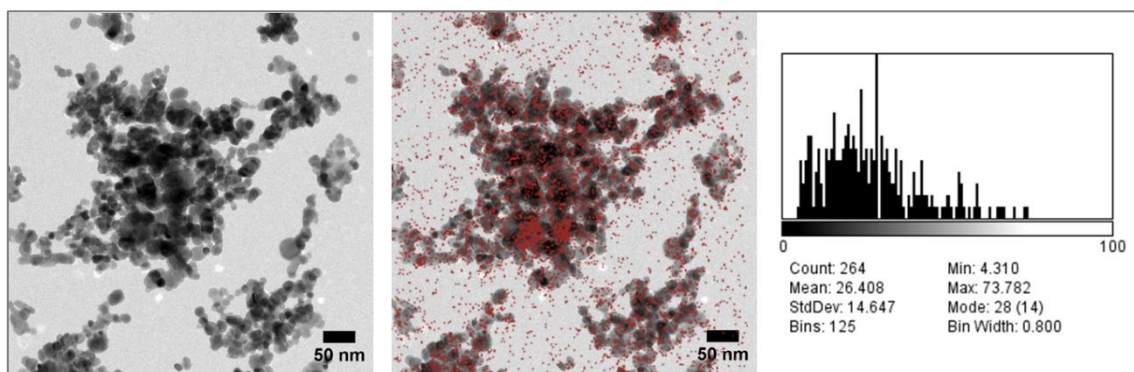


Abbildung 5-34: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #7 nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. Rechts das Histogramm der Größenauswertung mittels ImageJ.

Die mittels BET gemessenen spezifischen Oberflächen für die drei Proben #5, #6 und #7 betragen etwa  $36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Dies ist erkennbar kleiner, als die Oberfläche von Probe #4, bei welcher die  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel kontinuierlich erzeugt wurden. Die berechneten theoretischen Durchmesser betragen etwa 28 nm und weichen damit auch stärker von den gemessenen Feret-Durchmessern ab als dies bei den anderen Katalysatoren der Fall war. Dennoch beträgt diese Abweichung nur etwa 5 nm. Die Abweichung kann

damit erklärt werden, dass die Form der Partikel dieser Proben weniger sphärisch sind und ein weitere Partikelgrößenverteilung aufweisen. Da die gemessene spezifische Oberfläche kleiner ist als der Feret-Durchmesser vermuten lässt, kann auch bei diesen Proben davon ausgegangen werden, dass es sich um nichtporöse Kristalle handelt.

Im Vergleich zu den anderen drei Katalysatoren dieser Versuchsreihe zeigt Probe **#8** eine deutlich größere Korngröße. Auch das Kupfer ist nicht ausreichend homogen auf dem Katalysator verteilt. Auf den EELS-Messungen in Abbildung 5-35 lassen sich deutlich bestimmte Zentren herausdeuten, an denen sich das Kupfer angesammelt hat. Diese Kupfercluster unterscheiden sich auch von ihrer Erscheinung im TEM von den restlichen Partikeln dadurch, dass sie optisch dichter sind. Ein eindeutiger Rückschluss vom Aussehen auf der TEM Aufnahme auf eine Kupferansammlung ist jedoch nicht möglich. Trotz dieser vereinzelt Ansammlungen von Kupfer lässt sich auch auf dem restlichen Katalysator die Anwesenheit von Kupfer nachweisen. Eine generelle Verarmung an Kupfer auf dem Katalysator **#8** kann also nicht beobachtet werden.

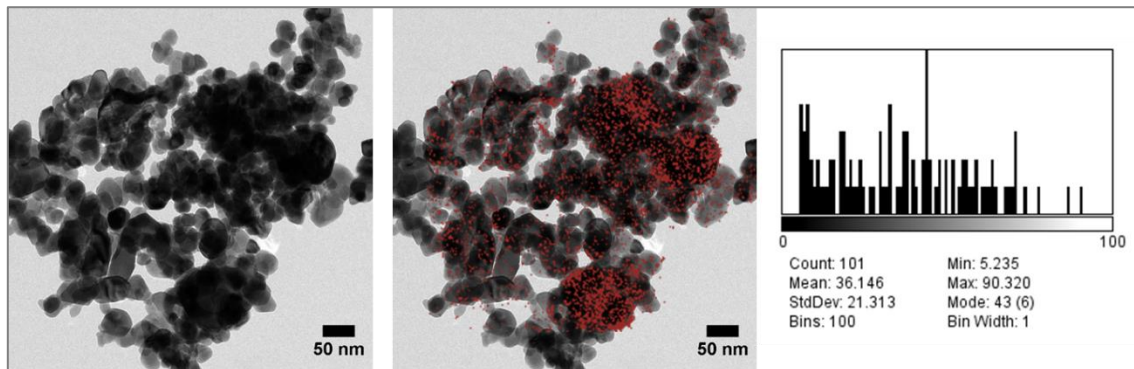


Abbildung 5-35: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators **#8** nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. Rechts das Histogramm der Größenauswertung mittels ImageJ.

Durch den erkennbar größeren Partikeldurchmesser ist auch die spezifische Oberfläche dieser Probe deutlich geringer, als bei den anderen Katalysatoren mit gleicher Herstellungsweise. Mit  $23,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  beträgt die spezifische Oberfläche dieses Katalysators weniger als die Hälfte von Probe **#4**. Aus diesem Wert lässt sich ein theoretischer Durchmesser der Partikel von 43 nm berechnen. Dieser weicht etwa 7 nm vom gemessenen Feret-Durchmesser ab. Auch für diesen Katalysator kann also von nichtporösen Kristallen ausgegangen werden.

Aus dem Vergleich der vier Katalysatoren **#5**, **#6**, **#7** und **#8** lassen sich einige Erkenntnisse erlangen. Die Partikelgröße des kalzinierten Katalysators ist nicht direkt abhängig davon, welche abgeschätzten Durchmesser die zuvor erzeugt Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel aufweisen. Wird die Menge an verwendetem Amin deutlich verringert, kommt es vermehrt zur Bildung von Kupferclustern nach der Kalzinierung. Dabei ist es nicht relevant welches der beiden Lösemittel eingesetzt wurde. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich beim verwendeten Reduktionsmittel. Obwohl sich bei den Versuchen zum Erzeugen von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in Kapitel 4 gezeigt hatte, dass das stärkere Reduktionsmittel NaBH<sub>4</sub> zu kleineren Partikelgrößen führt, weist der damit hergestellte Katalysator **#8** eine deutliche größere Korngröße und eine heterogene Kupferverteilung auf. Hierzu muss es während der Kalzinierung zum Wachsen der Partikel gekommen sein, sehr wahrscheinlich durch Sintern des Kupfers.

Das Reduktionsmittel ist der Punkt indem sich Probe **#8** von den anderen Katalysatoren dieser Versuchsreihe unterscheidet. In der Verwendung von NaBH<sub>4</sub> ist daher der Grund zu suchen, warum es zu vermehrtem Sintern des Kupfers kam. Dafür gibt es zwei möglich Erklärungsansätze:

Der erste Erklärungsansatz beruht darauf, dass der sich gezeigt hat, dass der Schmelzpunkt von Metallen von der Korngröße abhängt. Dieser Effekt spielt erst dann eine Rolle, wenn die Partikel eine Größe im Nanometerbereich aufweisen. [82,83] Der Effekt lässt sich mit der Gibbs-Thomson-Gleichung beschreiben und er nimmt vor Allem bei besonders kleinen Partikeln an Stärke zu. Da der Beginn der Sinterung über die Tammann-Temperatur von der Schmelztemperatur abhängt, ist auch dieses von der Partikelgröße abhängig. Da die mit  $\text{NaBH}_4$  reduzierten  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel kleiner sind, als jene die mit TBAB reduziert wurden, kann vermutet werden, dass diese auch früher beginnen zu sintern.

Der zweite Erklärungsansatz beruht darauf, dass durch die Verwendung von  $\text{NaBH}_4$  die Proben mit Natrium verunreinigt wurden. Es ist bekannt, dass die Anwesenheit von Natrium schädlich ist für den Cu/ZnO-Katalysator. [79,84,85] In der Literatur werden verschiedene Gründe diskutiert, warum es zu der Beeinträchtigung des Katalysators durch Natrium kommt. So wird zum einen vermutet, dass Natrium die Metall-Träger Interaktion zwischen Cu und ZnO schwächt. Ein anderer Punkt, der aufgeführt wird, ist dass Natrium das Sintern des Metalls steigert. Dies kann auch bei Probe **#8** beobachtet werden. Um ein abschließendes Urteil fällen zu können, werden jedoch zunächst auch die anderen Katalysatoren betrachtet, die mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert wurden.

### Einfluss des Cu/Zn-Verhältnisses auf den Katalysator

Für die Proben in dieser Versuchsreihe wurde die Menge an kolloidaler  $\text{Cu}^0$ -Suspension variiert, die mit dem Zinkoxalat-Gel homogenisiert wurde. Dadurch wird das Verhältnis von Cu : Zn im finalen Katalysator variiert. Auch wurde für die Katalysatoren **#11**, **#12** und **#13** Octylamin als Komplexierungsmittel und Stabilisator verwendet. Als Lösemittel kam i-Propanol und als Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  zum Einsatz. Daher liegt der unmittelbare Vergleich mit Katalysator **#8** nahe., für den das gleiche Reduktionsmittel verwendet wurde.

*Tabelle 5-8: Unterschiede in der Zusammensetzung der Cu/ZnO-Katalysatoren **#8**, **#11**, **#12** und **#13** sowie deren Größe und spezifische Oberfläche.*

#	Name	Cu : Zn theor.	$D_{\text{Kat}}$ nm	$S_m$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
<b>8</b>	<b>033_2017-10-19</b>	20 : 80	45,7	23,94
<b>11</b>	<b>036_2017-11-13</b>	14 : 86	25,8	38,22
<b>12</b>	<b>037_2017-11-13</b>	28 : 72	48,8	16,83
<b>13</b>	<b>038_2017-11-13</b>	40 : 60	66,8	14,74

Der Vergleich der TEM-Aufnahmen der vier Proben zeigt, dass die Probe mit dem geringsten Kupferanteil die kleinste Partikelgröße des Katalysators aufweist. Für Probe **#11** wurde eine Partikelgröße von 24,5 nm ermittelt. Diese liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Proben **#5**, **#6** und **#7**, die unter ähnlichen Bedingungen erzeugt wurden. Die spezifische Oberfläche wurde mit  $38,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  gemessen. Dies ist der zweithöchste Wert aller für diese Arbeit hergestellten Katalysatoren. Trotz einer etwas größerer Partikelgröße ist die spezifische Oberfläche von **#11** damit geringfügig höher als die von Probe **#5**. Nur die kontinuierlich erzeugte Probe **#14** weist noch eine deutlich größere Oberfläche auf. Das Kupfer zeigt sich auf der EELS-Messung in Abbildung 5-36 als sehr homogen über

den Katalysator verteilt. Es lassen sich keine Ansammlungen des Metalls erkennen was dafür spricht, dass es nicht zum Sintern des Metalls kam.

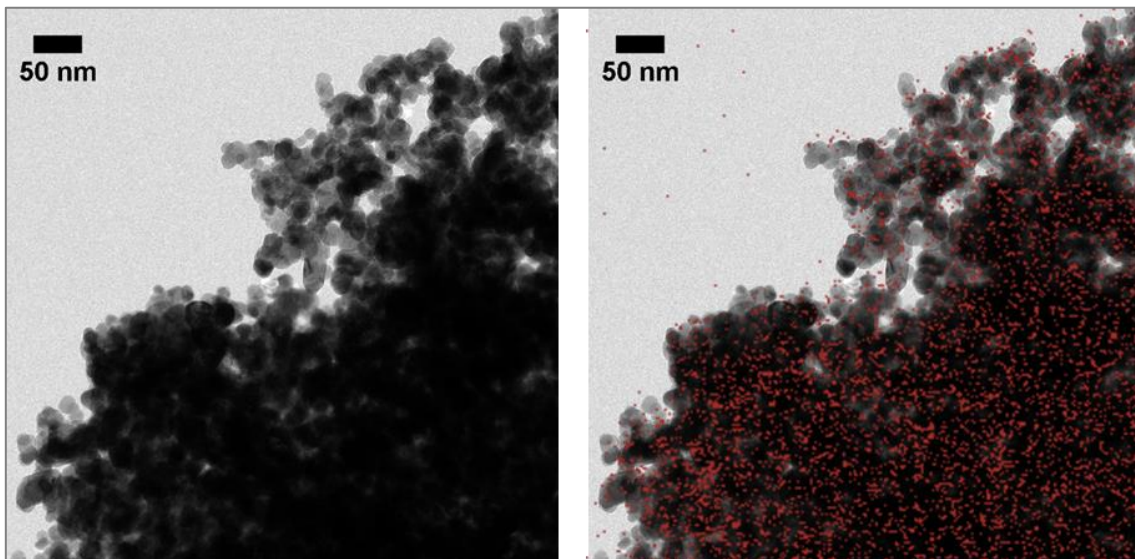


Abbildung 5-36: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #11 nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar.

Erkennbar größer zeigt sich Probe #12 mit einem volumengemittelten Durchmesser von 48,8 nm. Damit weist diese Probe eine ähnliche Größe auf, wie Probe #8. Wie auch bei dieser Probe zeigen sich einzelne Stellen auf dem Katalysator, an denen es zur Konzentration von Kupfer kam. Bei diesem erhöhten Gehalt an Natrium scheint ein Sintern des Metalls wieder begünstigt zu werden. Dafür spricht auch die sehr geringe spezifische Oberfläche von 16,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

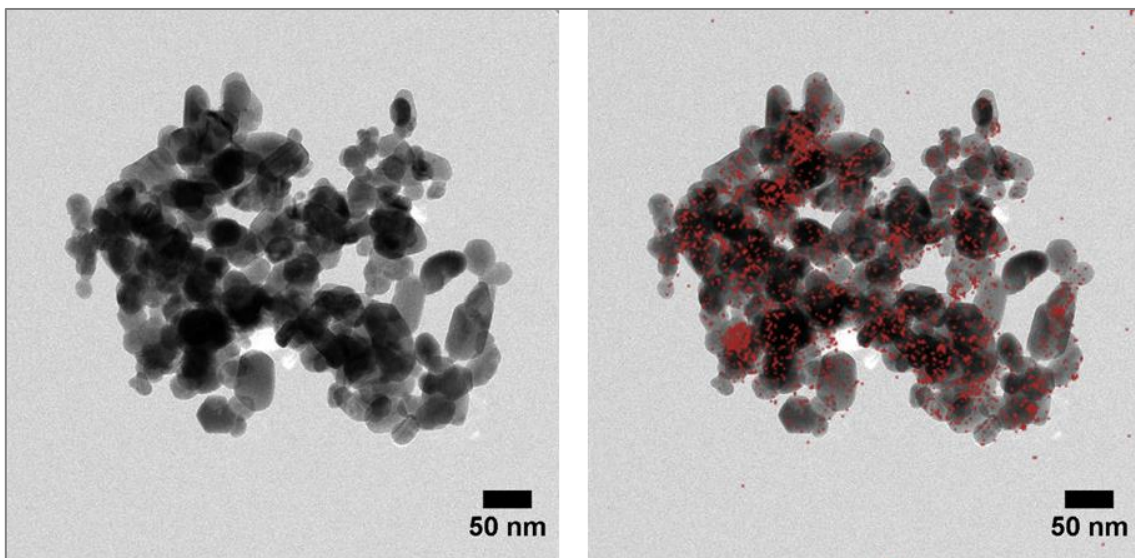


Abbildung 5-37: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #12 nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar.

Probe #13 hat durch den noch höheren Kupferanteil eine ähnliche volumengemittelte Partikelgröße von 66,8 nm. Es lässt sich daher ein Zusammenhang zwischen dem Kupferanteil und der Korngröße des finalen Katalysators erkennen. Ein ähnlicher Trend wird durch die spezifische Oberfläche bestätigt. Diese ist bei dieser Probe noch geringer als bei allen anderen Katalysatoren, die mittels Zinkoxalat-Gel hergestellt wurden. Gerade einmal 14,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> wurden gemessen. Das ist nur geringfügig höher als bei dem durch sequenzielle Reduktion beider Metalle erzeugte Katalysator #9.

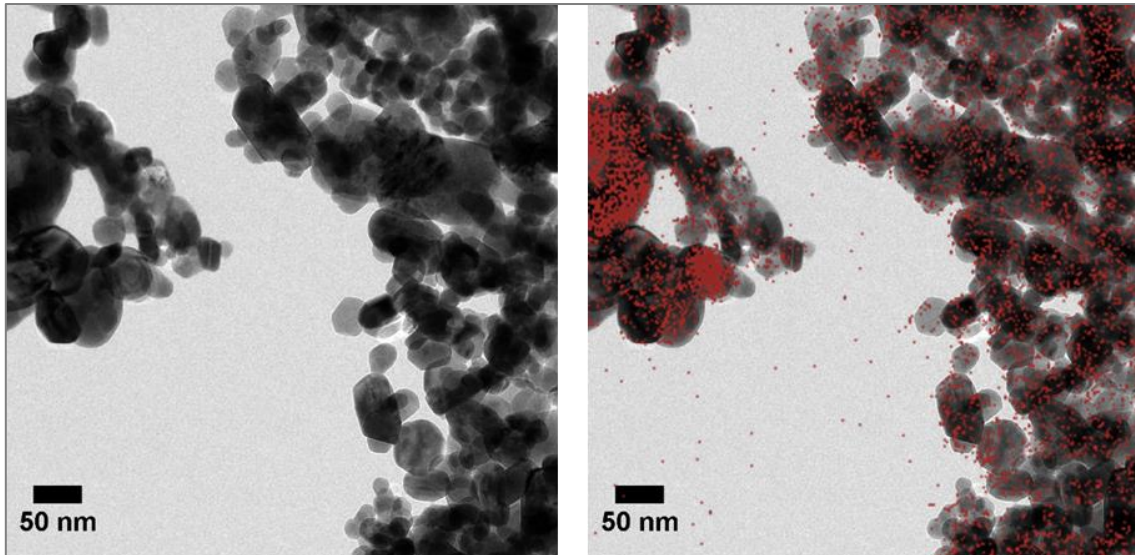


Abbildung 5-38: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators #13 nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar.

Acht Katalysatoren die durch die Kombination von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln mit Zinkoxalat-Gel synthetisiert wurden, wurden an der RUB in einem Festbettreaktor auf ihre katalytische Aktivität bei der Methanolsynthese getestet. Dazu gehören die sieben batchweise hergestellten Proben #5, #6, #7, #8, #11, #12, #13 und die semi-kontinuierlich erzeugte Probe #14.

Obwohl diese acht Katalysatoren mit dem gleichen Verfahren synthetisiert wurden, unterscheiden sich ihre katalytischen Eigenschaften deutlich, besonders was den Umsatz von CO und die Aktivität angeht. Vergleichend sind alle acht Proben in Abbildung 5-39 miteinander aufgetragen. Dabei ist erkennbar, dass alle Proben bei 275 °C eine deutliche Steigerung ihres Umsatzes an Synthesegas erfahren. Dies geht jedoch auf Kosten der Selektivität für Methanol. Bei den niedrigeren Temperaturen 200 °C bis 250 °C beträgt diese recht konstant etwa 98%.

Die Temperatursteigerung auf 275 °C senkt die Selektivität jeweils um etwa 3 bis 4 Prozentpunkte ab, auf durchschnittlich 95%. Dies hängt bei all diesen Proben damit zusammen, dass die Bildung von CO<sub>2</sub> zunimmt. CO<sub>2</sub> stellt ungefähr 64% der Nebenprodukte dar. Der Rest besteht aus höheren Verbindungen, darunter Dimethylether, die bei diesen Versuchen nicht isoliert erfasst wurden. Das ist ungefähr das gleiche Verhältnis der Nebenprodukte, wie es auch im Durchflussreaktor bei dieser Temperatur festgestellt wurde.

Sehr interessant ist, dass die Selektivität für Methanol bei allen Proben etwa gleich hoch ist. Der Einfluss der Temperatur auf die Methanolsekivität ist größer, als der Einfluss der Zusammensetzung, der Korngröße oder der spezifischen Oberfläche. Auch die Selektivität der beiden reduzierten Katalysatoren #9 und #10 weisen eine ähnliche Selektivität auf. Das Herstellungsverfahren der Katalysatoren scheint daher auch keinen Einfluss auf die Methanolsekivität zu haben.

## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

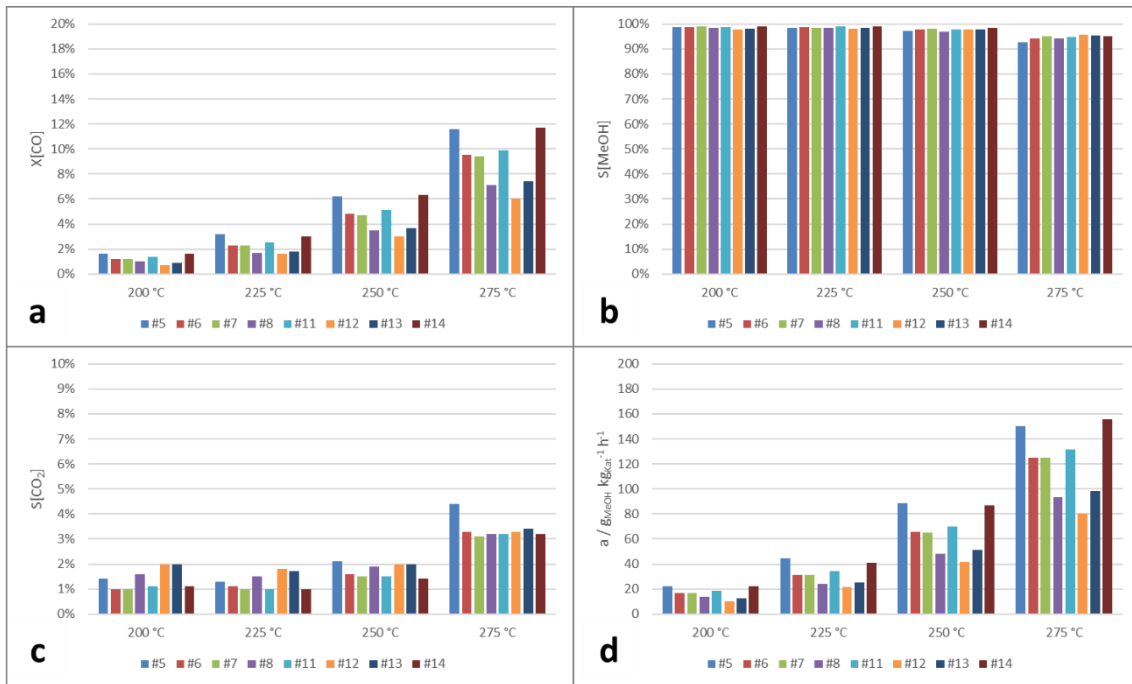


Abbildung 5-39: Katalytische Messungen der Cu/ZnO-Katalysatoren #5, #6, #7, #8, #11, #12, #13 und #14 bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Messungen für die Katalysatoren erfolgten in einem Festbettreaktor. a) Umsatz an CO; b) Selektivität für Methanol; c) Selektivität für CO<sub>2</sub>; d) Aktivität der acht Katalysatoren.

Bei der Betrachtung von Abbildung 5-39 wird ebenfalls auffällig, dass für alle Proben der Umsatz an CO direkt mit der Produktivität korreliert. Für alle Katalysatoren, die mittels Zinkoxalat-Gel hergestellt wurden, gilt dabei der gleiche Zusammenhang. Daher wird davon ausgegangen, dass die Umsetzung bei allen Proben und Temperaturen gleich abläuft und nach Abbildung 5-40 die Produktivität linear abhängig ist vom CO-Umsatz.

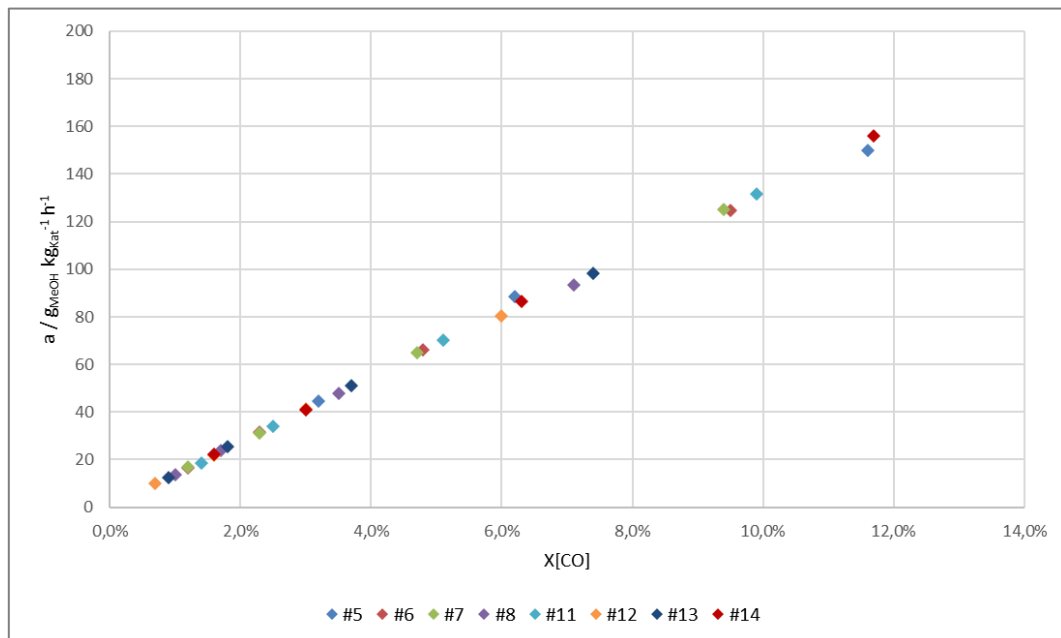


Abbildung 5-40: Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren #5, #6, #7, #8, #11, #12, #13 und #14 bei der Methanolsynthese in einem Festbettreaktor in Abhängigkeit des jeweiligen CO-Umsatzes.

Den größten Einfluss auf die Umsetzung des Synthesegases hat die spezifische Oberfläche des Katalysators und damit zusammenhängend die Partikelgröße. Für die untersuchte Herstellungsmethode ist es daher essenziell möglichst kleine Partikel zu erzeugen. Dies wird besonders

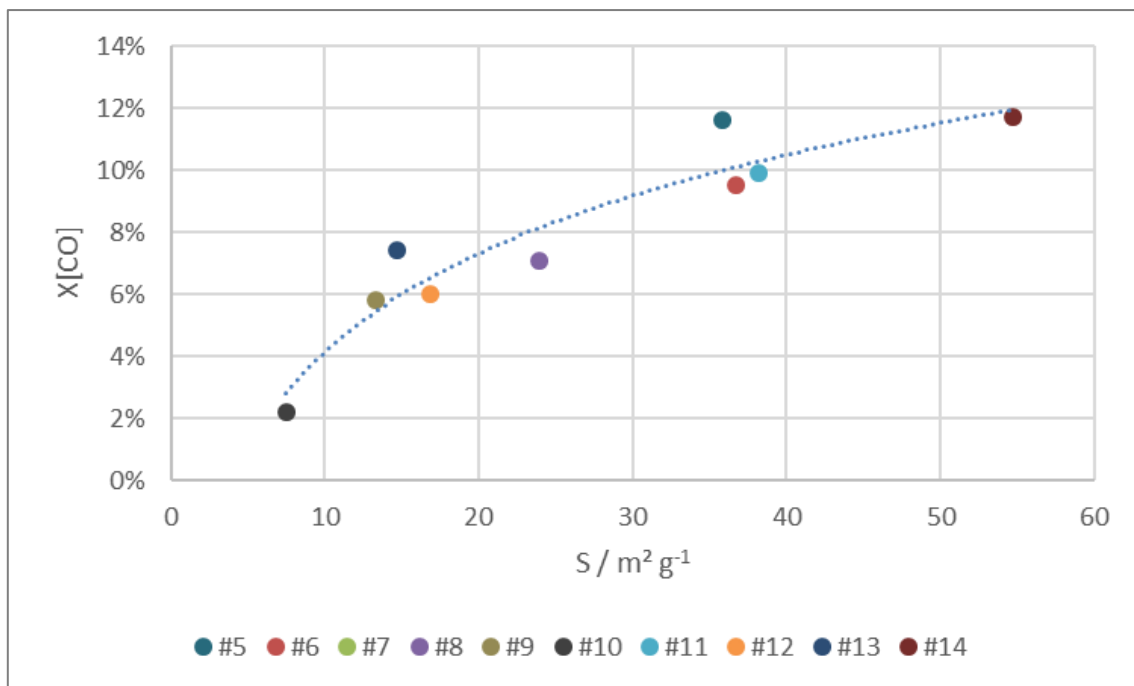
## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

deutlich in Abbildung 5-41, doch auch in Tabelle 5-9 können die konkreten Werte für die spezifische Oberfläche, den Umsatz und die Aktivität der 8 Proben bei 275 °C verglichen werden.

*Tabelle 5-9: Physikalische und katalytische Eigenschaften der Cu/ZnO-Katalysatoren #5, #6, #7, #8, #11, #12, #13 und #14.*

#	Name	D nm	S <sub>m</sub> m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	U[CO] %	S[MeOH] %	a g <sub>MeOH</sub> kg <sub>Kat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>
5	030_2017-10-16	22,4	35,886	11,6	92,7	150,1
6	031_2017-10-18	25,3	36,721	9,5	94,3	124,7
7	032_2017-10-19	26,4	NA	9,4	95,1	125,1
8	033_2017-10-19	45,7	23,942	7,1	94,3	93,3
11	036_2017-11-13	25,8	38,218	9,9	94,7	131,6
12	037_2017-11-13	48,8	16,832	6,0	95,6	80,4
13	038_2017-11-13	66,8	14,735	7,4	95,4	98,2
14	039_2016-09-12	18,2	54,752	11,7	95,0	155,9

Je höher die spezifische Oberfläche einer Probe, desto höher auch deren Umsatz des Synthesegases. Dabei lässt sich über alle erzeugten Katalysatoren grob ein logarithmischer Zusammenhang erkennen. Dies gestaltet sich unabhängig davon, ob die Proben im Batch oder kontinuierlich hergestellt wurden und ob das Zink mittels Oxalat-Gel oder Reduktion eingebracht wurde.



*Abbildung 5-41: Umsatz von CO der Katalysatoren #5, #6, #7, #8, #9, #10, #11, #12, #13 und #14 bei der Methanolsynthese in einem Festbettreaktor in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche.*

Da die spezifische Oberfläche von der Partikelgröße des Katalysators abhängt, ist es sinnvoll die Partikelgröße zu minimieren und sich dazu der Methoden der Nanotechnologie zu bedienen.

Was bei den Daten aus Abbildung 5-41 auffällt, ist das jene Probe für die NaBH<sub>4</sub> als Reduktionsmittel verwendet wurde (#8, #9, #10, #11, #12, #13), im Allgemeinen eine geringere spezifische Oberfläche

aufweisen als die Katalysatoren für die das Kupfer mit TBAB reduziert wurde (**#5, #6, #7, #14**). Dies wird noch deutlicher, wenn in Abbildung 5-42 die Aktivität von vier Katalysatoren direkt gegenübergestellt wird, die auf unterschiedliche Weise synthetisiert wurden.

Zunächst ist zu bemerken, dass zwischen Probe **#5** und Probe **#14** nur ein geringer Unterschied in der Aktivität besteht. Es scheint daher für die hergestellte Menge des Katalysators von einigen Gramm keinen Unterschied zu machen, ob die Kupfernanopartikel kontinuierlich oder im Batch erzeugt wurden. Auch die Konzentration bei der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel während der Synthese, die bei **#5** um den Faktor 5 höher lag als bei **#14**, scheint keinen großen Einfluss auf die Produktivität des Katalysators zu haben. Dennoch liegt die spezifische Oberfläche des kontinuierlichen Katalysators etwa 50% höher.

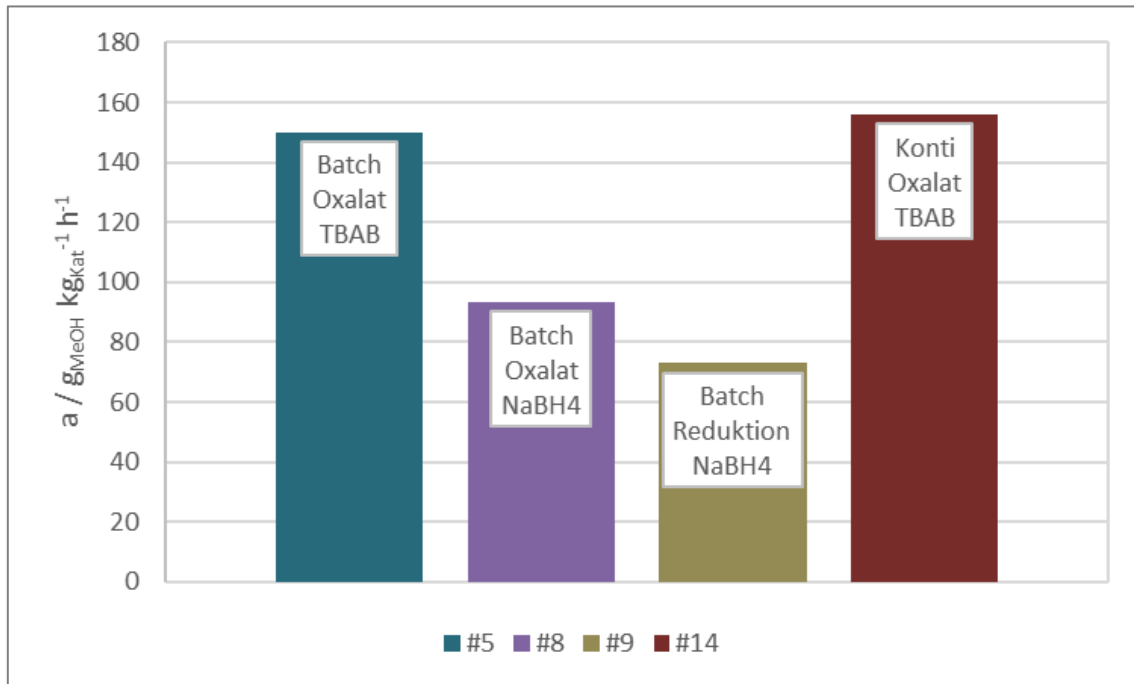


Abbildung 5-42: Vergleich der Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren **#5, #8, #9** und **#14** die mit unterschiedlichen Verfahren synthetisiert wurden.

Die Kupfernanopartikel der beiden Proben **#8** und **#9** wurden mit NaBH<sub>4</sub> reduziert. Ihre Produktivität ist 40% bis 54% geringer als die beiden Katalysatoren für die TBAB verwendet wurde. Besonders hervorzuheben ist der Unterschied zwischen **#5** und **#8**. Für diese wurde die gleiche Methode verwendet, um das ZnO bereitzustellen. Der Unterschied ist lediglich das verwendete Lösemittel und das Reduktionsmittel. Dabei hatten die Versuche aus Kapitel 4 eigentlich nahegelegt, dass die Verwendung von i-Propanol und NaBH<sub>4</sub> zu kleineren kolloidalen Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln führt. Dennoch sind die Korngrößen der Katalysatoren, die mit NaBH<sub>4</sub> hergestellt wurden, größer als jene ohne. Es ist also davon auszugehen, dass es nach der Synthese der Kupferpartikel nochmals zu einer Vergrößerung dieser kam. Es bestätigt sich also die Vermutung, dass die niedrige spezifische Oberfläche durch Sintern während der Kalzinierung zu Stande kommt.

Um dies weiter zu untersuchen, sind in Abbildung 5-43 die spezifischen Oberflächen und in Abbildung 5-44 die Aktivität der Katalysatoren aufgetragen, bei denen NaBH<sub>4</sub> eingesetzt wurde. Als Variable dient jeweils die Molalität an Natrium in Bezug auf die Gesamtreaktionsmasse.

Was zunächst auffällt ist, dass die spezifische Oberfläche der Katalysatoren mit zunehmender Menge an Natrium abnimmt. Dies wird unabhängig davon beobachtet, welches Verfahren für die Zinkbereitstellung zum Einsatz kam. Auch das Verhältnis Cu : Zn spielt für diese Beobachtung keine

Rolle. Jedoch lässt sich festhalten, dass die spezifische Oberfläche der Proben **#9** und **#10**, für die das ZnO mittels Reduktion erzeugt wurde, noch geringere Oberflächen aufweisen als vergleichbare Proben mit Zinkoxalat.

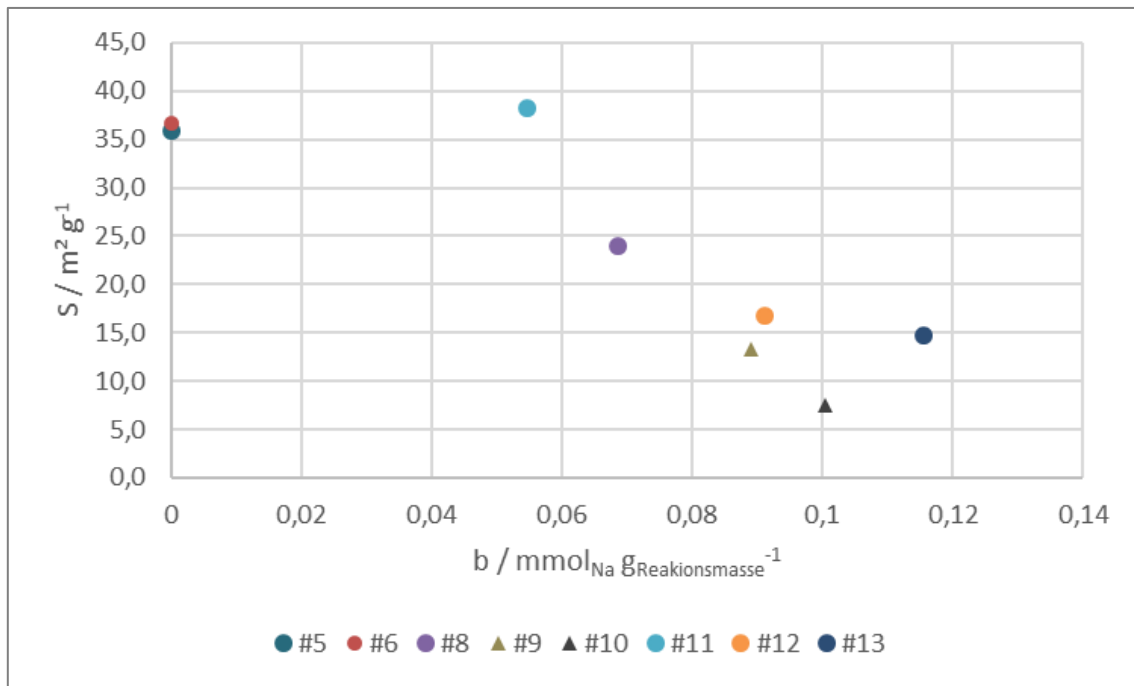


Abbildung 5-43: Spezifische Oberfläche der Cu/ZnO-Katalysatoren **#5**, **#6**, **#7**, **#8**, **#9**, **#10**, **#11**, **#12** und **#13** in Abhängigkeit der Na-Molarität während der Synthese. ●: Zinkoxalat-Gel; ▲: reduziertes ZnO

Dieser Umstand deutet tatsächlich darauf hin, dass die Anwesenheit von Natrium das Wachstum des Katalysators während der Kalzinierung negativ beeinflusst. Bei sehr geringem Gehalt an Natrium, wie bei Probe **#11**, wird noch eine ähnliche spezifische Oberfläche erreicht, wie bei den natriumfreien Versuchen. Daraus lässt sich deuten, dass durch die Verminderung des Natriumgehaltes vor der Kalzinierung auch bei der Verwendung von NaBH<sub>4</sub> wieder eine höhere Oberfläche erzielt werden kann. Dazu wäre es notwendig, nach der Isolierung der Katalysatorvorstufe aus der Reaktionsmasse, diese noch weiter an Natrium zu verarmen. Dies kann durch zusätzliche Waschschriffe erfolgen. Für die Versuche in dieser Arbeit wurden die Proben **#5** bis **#13** nur durch einmaliges Fällen von der Reaktionslösung abgetrennt. Weitere Aufreinigungen fanden nicht statt, um einen möglichen Verlust durch Oxidation der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel zu minimieren. Es zeigt sich nun jedoch als zweckdienlich diesen Niederschlag abermals zu Waschen. Dazu bietet sich ein polares Lösemittel wie Wasser, Methanol oder i-Propanol an. In diesen ist der Vorkatalysator nicht mehr löslich. Der Hauptanteil des Natriums jedoch sollte als Borate vorliegen, welche wasserlöslich sind. In der Fällung für der klassischen Katalysator, mit NaCO<sub>3</sub> als Fällungsmittel, sind mehrere Waschschriffe vorgesehen.

## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

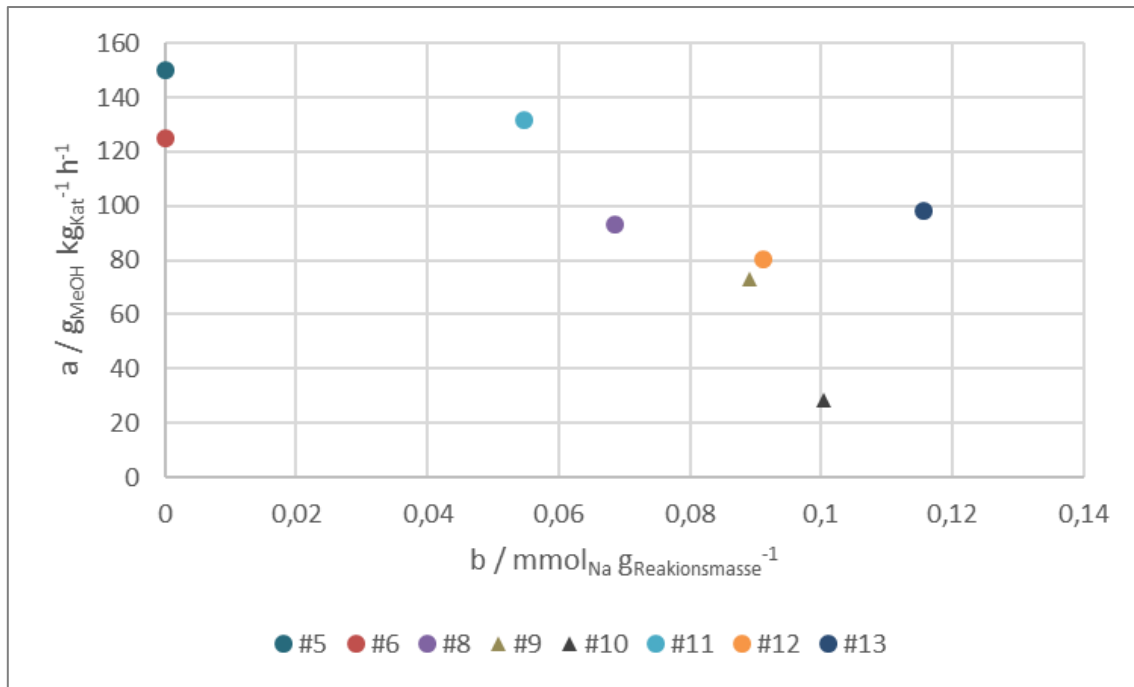


Abbildung 5-44: Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren #5, #6, #7, #8, #9, #10, #11, #12 und #13 in Abhängigkeit der Na-Molarität während der Synthese. ●: Zinkoxalat-Gel; Δ: reduziertes ZnO

So eindeutig wie bei der spezifischen Oberfläche ist der Zusammenhang zwischen Natriumgehalt und Aktivität der Katalysatoren nicht. Für die Proben #8, #9, #10 und #11 lässt sich noch gut ein Trend hin zu abnehmender Aktivität bei zunehmendem Natriumgehalt erkennen. Doch gerade die Proben #12 und #13 scheinen einem direkten Zusammenhang zu widersprechen. Die Aktivität von #13 ist sogar höher als die von #8, trotz eines höheren Natriumgehaltes und einer deutlich geringeren spezifischen Oberfläche. Hierbei muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass diese beiden Proben #12 und #13 einen höheren Gehalt an Kupfer aufweisen. Es zeichnet sich also ab, dass der höhere Gehalt an Kupfer die geringere aktive Oberfläche ausgleichen kann. Ein weiteres Indiz dafür, dass der Kupfergehalt eine entscheidende Rolle spielt, findet sich im Vergleich von #5 und #11. Letztere hat zwar eine größere spezifische Oberfläche, doch die Aktivität fällt geringer aus als bei #5. Wobei bemerkt werden muss, dass Probe #6 trotz höheren Kupfergehaltes weniger aktiv ist als #11.

In Abbildung 5-45 ist die Produktivität der Katalysatoren, die in Anwesenheit von Natrium hergestellt wurden, gegen deren Kupfergehalt aufgetragen. Dabei lässt sich beobachten, dass mit steigendem Kupfergehalt die Produktivität zunächst abnimmt, dann jedoch ab einem Anteil größer 30% wieder zunimmt. Da für größere Mengen an Kupfer im Katalysator auch mehr Reduktionsmittel benötigt wird, steigt mit zunehmendem Kupfergehalt auch der Gehalt an Natrium, wie bereits in Abbildung 5-44 zu sehen. Mit der Erkenntnis, dass sich Natrium negativ auf den Katalysator auswirkt, kann geschlossen werden, dass sich ein höherer Bestandteil von Kupfer eigentlich positiv auf die katalytische Aktivität auswirkt. Es kommt zur Überlagerung von zwei Effekten, der erhöhte Natriumgehalt führt zum Sintern und damit zum Abnehmen der aktiven Oberfläche, der erhöhte Kupfergehalt führt dazu, dass die verfügbare Oberfläche jedoch aktiver ist. Es scheint, dass bei 40%-wt Kupfer der positive Effekt die geringere Oberfläche ausgleichen kann.

## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

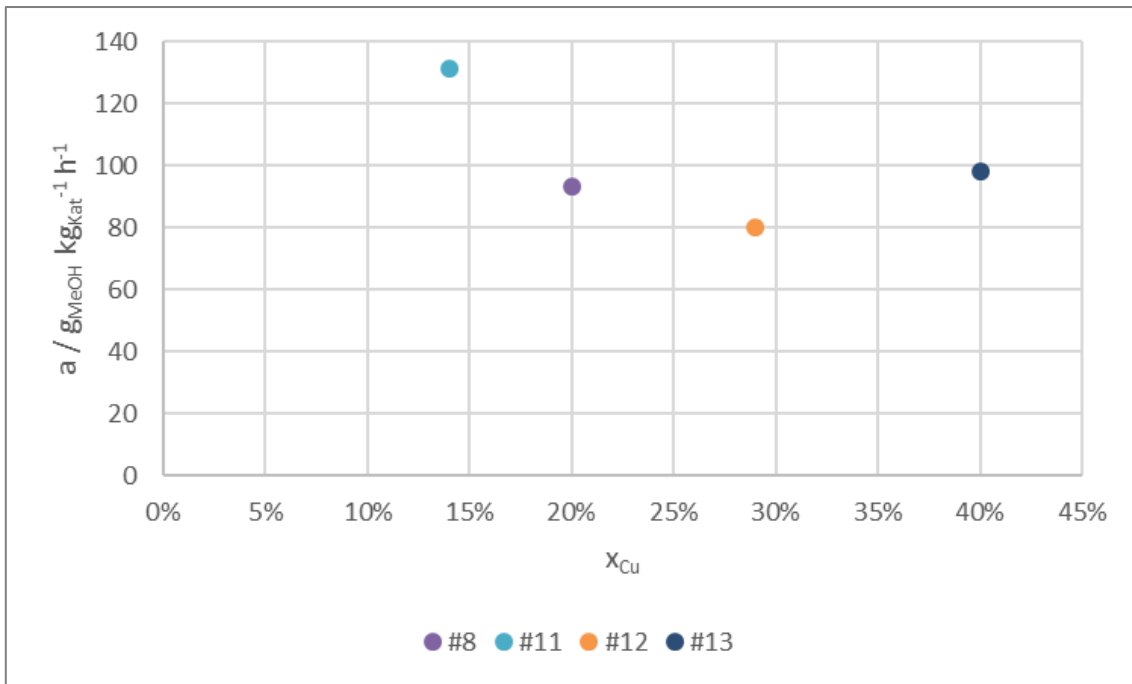


Abbildung 5-45: Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren #8, #10, #11, #12 und #13 in Abhängigkeit des Kupfergehaltes.

Es zeichnet sich also ab, dass ein noch höherer Anteil an Kupfer zu einem noch höheren Umsatz des Synthesegases und damit zu höherer Produktion geführt hätte. Das passt damit zusammen, dass im kommerziellen Fällungskatalysator ein Kupfergehalt von etwa 50%-wt zur Anwendung kommt. Wird herausgerechnet, dass im kommerziellen Katalysator auch noch Aluminium mit etwa 20% zum Einsatz kommt, ergibt sich ein Stoffmengenverhältnis Cu : Zn von 63% : 37%. Der Kupferanteil im kommerziellen Katalysator liegt also noch bedeutend höher als bei den untersuchten Proben.

Die höchsten Umsätze konnten in den durchgeführten Versuchen zwar mit Proben erzeugt werden, die nur einen Kupferanteil von 20% aufwiesen, jedoch kann daraus nicht direkt auf den Einfluss des Kupferanteils geschlossen werden. Anzunehmen, ein höherer Kupferanteil führe bei dem untersuchten Verfahren zu niedrigerer Produktion wäre ein Fehlschluss, da hier noch der erhöhte Natriumanteil eine Rolle spielt. Es kann angenommen werden, dass die Proben #12 und #13 mit erhöhtem Kupferanteil bessere katalytische Aktivität gezeigt hätten, wenn das Natrium vor dem Kalzinieren besser entfernt worden wäre.

Leider fand keine quantitative Elementenanalyse der fertigen Katalysatoren statt. Der Natrium- und der Kupfergehalt, auf die sich in den vorigen Diagrammen bezogen wurde, ergeben sich rein aus den Einwaagen für die Experimente. Doch schon mit dieser groben Abschätzung zeigt sich ein deutliches Bild, das dafür spricht für weitere Entwicklungen an dieser Herstellungsmethode den Natriumgehalt zu überprüfen und zu reduzieren.

### 5.4.6.3. Vergleich mit einem kommerziellen Katalysator

Der hergestellte Katalysator soll ebenfalls mit einem kommerziell erhältlichen Katalysator verglichen werden. Im Testaufbau am Fraunhofer IMM mit den Mikrodurchflussreaktor für die katalytischen Versuche wird auch der kommerzielle Katalysator #R120 untersucht. Dadurch kann der hergestellte Katalysator in Relation zum aktuellen Stand der Technik für die Katalysatoren zur

Synthesegaskonversion gestellt werden. Dabei wird neben der Selektivität und der Aktivität auch die Langzeitstabilität betrachtet.

Der deutlichste Unterschied zwischen den Katalysatoren dieser Arbeit und dem kommerziellen Vergleichskatalysator ist, neben dem Herstellungsverfahren, die Zusammensetzung der verwendeten Metalle. Der in dieser Arbeit entwickelte Katalysator setzt sich zusammen aus CuO und ZnO in einem Molverhältnis von 20 : 80. Nach dem Sicherheitsdatenblatt von **#R120** setzt sich dieser zusammen aus CuO, ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einem Verhältnis von 50 : 30 : 20. Dabei ist nicht näher aufgeführt, ob es sich um ein Mol- oder Massenverhältnis handelt. Unabhängig davon wird jedoch deutlich, dass es zwei markante Unterschiede gibt. Zum einen enthält der kommerzielle Katalysator neben Kupfer und Zink auch Aluminium. Von diesem Element ist gezeigt, dass es als Promotor für den Cu/ZnO Katalysator dient. [2,17,86,87] Der zweite deutliche Unterschied, ist der höhere Anteil an Kupfer. Dieses wird üblicherweise als die hauptsächlich aktive Komponente gedeutet. Dennoch zeigt sich zu Beginn des BioGo Projektes beim einem Projektpartner, dass auch die Katalysatoren mit einem deutlich geringeren Anteil an Kupfer ähnliche Umsätze von Synthesegas erzielen können.

Beim Betrachten der Versuchsergebnisse ist außerdem hervorzuheben, dass eine verfahrenstechnische Abweichung bei der Untersuchung der katalytischen Aktivität bestand. Diese findet sich im Volumenstrom, mit dem der Durchflussreaktor betrieben wurde. Für die beiden Proben **#3** und **#4** wurde ein WHSV von 3,0 L g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> eingestellt. Der kommerzielle Katalysator **#R120** wurde dagegen bei 3,8 L g<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> untersucht. Wobei ein höherer Volumendurchsatz gleichbedeutend ist mit einer kürzeren Kontaktzeit des Synthesegases mit dem Katalysator. Dies hat sowohl einen Einfluss auf die Selektivität und den Umsatz des Katalysators als auch auf die Aktivität. Durch eine höhere WHSV sinkt üblicherweise der Umsatz eines Katalysators, da weniger Reaktionszeit zur Verfügung steht. Andererseits kann bei kinetisch gesteuerten Reaktionen die Selektivität für das Hauptprodukt steigen, da auch für Nebenreaktionen weniger Zeit zur Verfügung steht. Auch nimmt die Aktivität üblicherweise trotz sinkendem Umsatz zu. Dies liegt darin begründet, dass das pro Zeiteinheit produzierte Produkt abhängig ist vom Volumeneingangsstrom. Durch die komplexe Verkettung von höherem Durchsatz bei geringerem Umsatz und veränderter Selektivität erschwert es die Werte von einem WHSV in der in einen anderen umzurechnen. Um eventuelle Verfälschung durch Extrapolation zu vermeiden, wird in den nachfolgenden Grafiken darauf verzichtet. Stattdessen werden die gemessenen Werte vergleichend nebeneinander dargestellt, mit dem Vermerk, dass der Unterschied in der Durchführung der Messung zu beachten ist.

In Abschnitt a) von Abbildung 5-46 wird deutlich, dass der kommerzielle Katalysator bei der angestrebten Reaktionstemperatur von 275 °C trotz der kürzeren Kontaktzeit einen höheren Umsatz von CO erreicht. Der Umsatz liegt rund 4 Prozentpunkte höher und ist damit in etwa 1/5 höher als bei dem entwickelten Katalysator. Da die Selektivität für der Katalysatoren bei dieser Temperatur in etwa gleich ist, spiegelt sich dieser Unterschied in der Produktivität wieder. Diese liegt beim kommerziellen Katalysator **#R120** deutlich höher. Mit 462 g<sub>MeOH</sub> kg<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> erzeugt **#R120** mehr als doppelt so viel Methanol pro Stunde wie Probe **#3** und **#4** mit 228 g<sub>MeOH</sub> kg<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> und 220 g<sub>MeOH</sub> kg<sub>Kat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

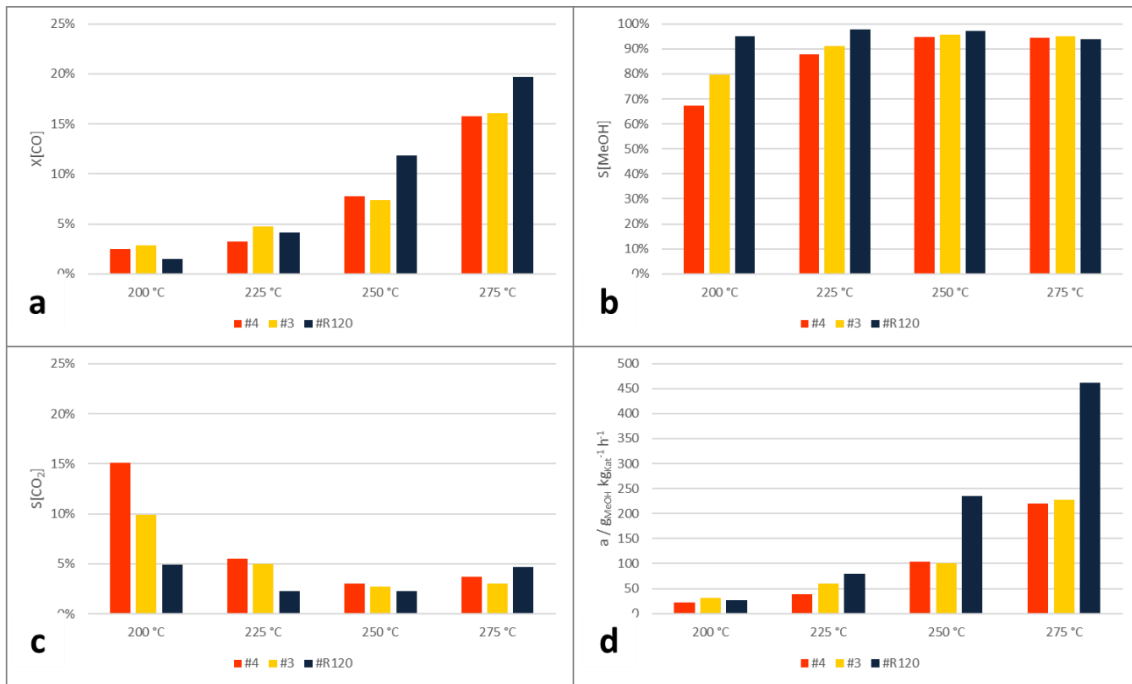


Abbildung 5-46: Katalytische Messungen der Cu/ZnO-Katalysatoren #3, #4 sowie des kommerziellen Katalysators #R120. Die Messungen erfolgten in einem Mikrodurchflussreaktor.  $\text{WHSV}(\#3, \#4) = 3,0$ ;  $\text{WHSV}(\text{R120}) = 3,8$ . a) Umsatz an CO; b) Selektivität für Methanol; c) Selektivität für CO<sub>2</sub>; d) Aktivität der drei Katalysatoren.

In der untersuchten Zusammensetzung bleiben die entwickelten Katalysatoren also merklich hinter dem kommerziellen #R120 zurück. Da es sich bei Kupfer um das hauptsächlich aktive Element handelt, ist zu vermuten, dass der deutliche Unterschied im niedrigeren Gehalt an Kupfer zu suchen ist. Daher wird in Abbildung 5-47 die Aktivität der drei Katalysatoren nicht auf die Gesamtmasse des Katalysators bezogen, sondern auf die jeweils enthaltene Masse an Kupfer. Der Massenanteil an Kupfer beträgt im kommerziellen Katalysator #R120 38%-wt, im für diese Arbeit entwickelten Katalysator #3 bzw. #4 beträgt er 16%-wt.

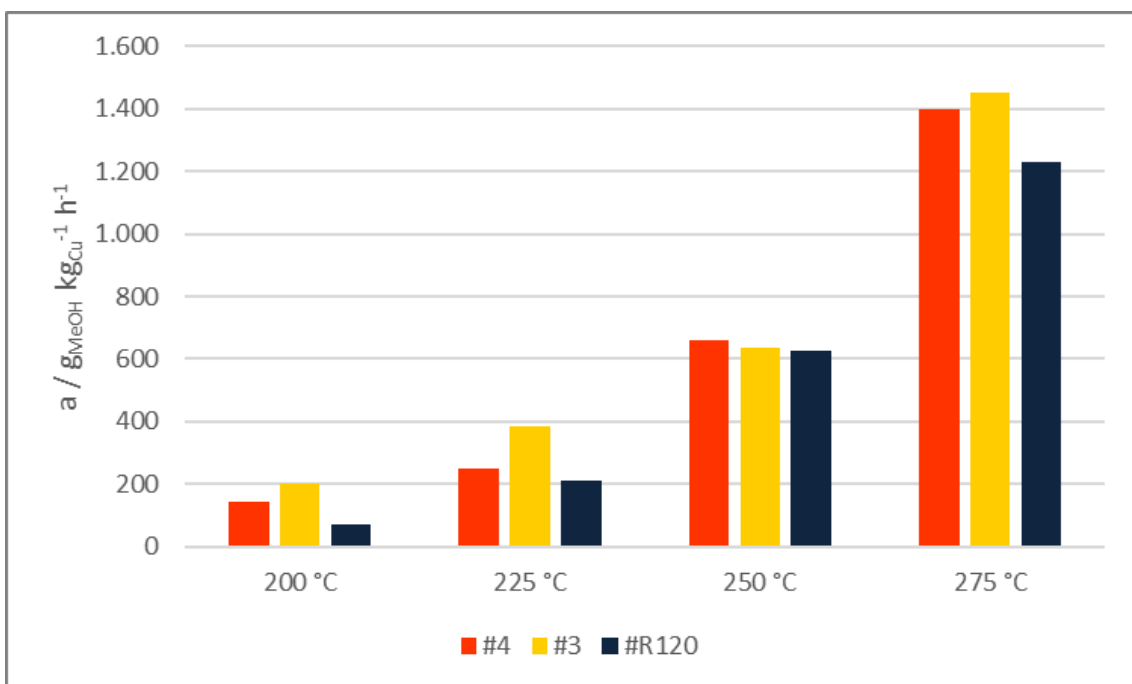


Abbildung 5-47: Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren #3, #4 sowie des kommerziellen Katalysators #R120 bezogen auf den Kupfergehalt. Die Messungen erfolgten in einem Mikrodurchflussreaktor.  $\text{WHSV}(\#3, \#4) = 3,0$ ;  $\text{WHSV}(\text{R120}) = 3,8$ .

Wird die Aktivität auf diese Weise relativiert, kann der entwickelte Katalysator an das Ergebnis des kommerziellen heranreichen. Bei 250 °C liegen alle drei Proben auf dem selben Niveau bei etwa 630 bis 660  $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{kg}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ . Bei 275 °C jedoch übersteigt die Leistung von **#3** und **#4** jene des kommerziellen Katalysators um 18% und 14%. Auf Basis dieses Ergebnisses kann vermutet werden, dass der entwickelte Katalysator auch im direkten Vergleich an die Leistung eines kommerziellen Katalysators heran reichen könnte, wenn der Kupfergehalt auf etwa das doppelte erhöht wird.

Dieser Vermutung ist jedoch entgegen zu halten, dass in Kapitel 5.4.6.2 Versuche mit einem höheren Kupfergehalt durchgeführt wurden. Diese haben jedoch zu niedrigeren Umsätzen geführt, als mit geringerem Kupferanteil. Dies lag stark darin begründet, dass es bei diesem höheren Gehalt an Kupfer bei der entwickelten Methode zu vermehrten Sintern kommt, wodurch die Zahl der aktiven Zentren wieder verringert wird. Für dieses vermehrte Sintern wird der höhere Natriumgehalt in jenen Proben als mögliche Ursache gedeutet. Um den Kupfergehalt im entwickelten Verfahren erhöhen zu können ist es daher notwendig, das Natrium durch weitere Entwicklungen im Aufreinigen des Katalysators zu entfernen. Ebenfalls hilfreich kann der Einsatz von Aluminiumoxid sein, wie es im kommerziellen Katalysator Verwendung findet. Dort dient es auch als struktureller Support, könnte also unter anderem auch dem Aufrechterhalten der aktiven Zentren während der Kalzinierung dienen. [17]

Das Aufrechterhalten aktiver Zentren spielt auch während des Langzeitbetriebes im Reaktor eine wichtige Rolle. Da Deaktivierung von Katalysatoren in der Industrie einer der Gründe für Anlagenabstellungen sind und damit für Verlust an Betriebslaufzeit. Daher ist es von Interesse, dass die Katalysatoren eine möglichst konstante Produktivität über die Betriebszeit aufweisen. Die Proben **#3** und **#4** sowie **#R120** wurden dazu einem Langzeittest unterzogen. Dieser wurde bei 275 °C Betriebstemperatur durchgeführt. Jedoch wurden die beiden entwickelten Katalysatoren in der gleichen Versuchsreihe zuvor bereits beiden Temperaturen 200 °C, 250 °C, 275 °C, 300 °C und 325 °C ausgesetzt.

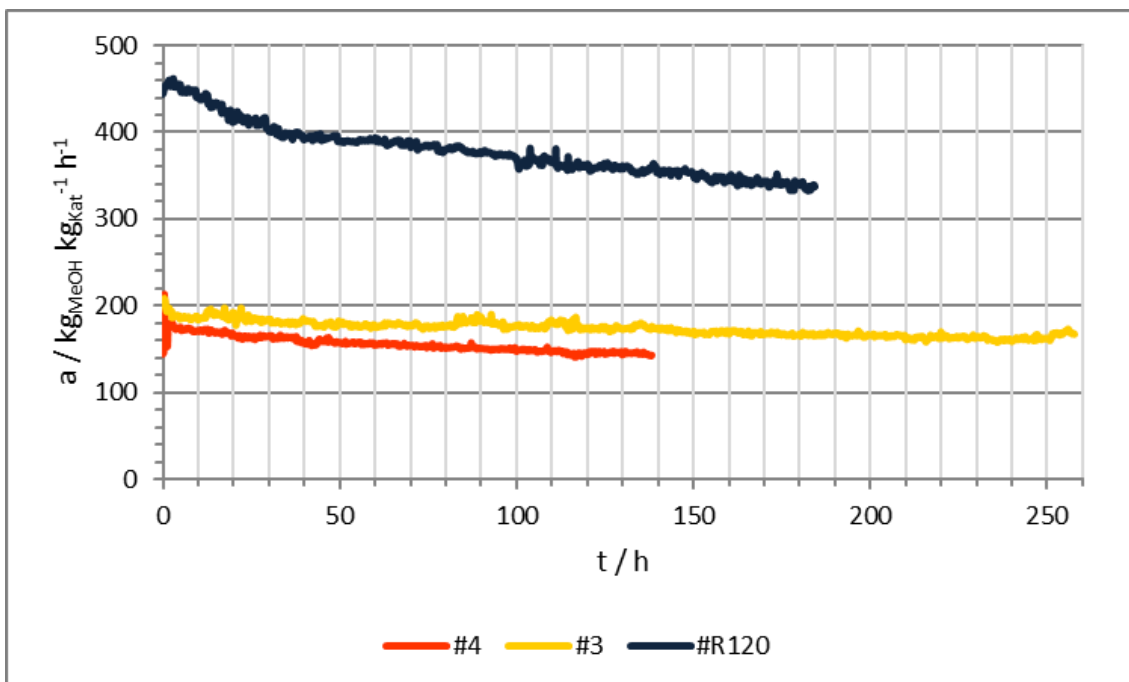


Abbildung 5-48: Langzeituntersuchung der Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren **#3**, **#4** sowie des kommerziellen Katalysators **#R120**. Die Messungen erfolgten in einem Mikrodurchflussreaktor.  $WHSV(\#3, \#4) = 3,0$ ;  $WHSV(\#R120) = 3,8$ .

## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

Die Aktivität der entwickelten Katalysatoren **#3** und **#4** pendelt sich innerhalb der ersten 2 Betriebsstunden ein und nimmt dann linear ab. Der kommerzielle **#R120** erreicht sein Maximum erst nach 2 h. Daher wird dieser Zeitpunkt als Referenz für die Abnahme der Leistung herangezogen.

Beim kommerziellen Katalysator nimmt die Leistung nach den ersten 2h recht stark ab, bis nach ungefähr 30 h. Danach flacht der Leistungsverlust etwas ab. Insgesamt ist die Verlustrate beim kommerziellen Katalysator jedoch höher als bei beiden entwickelten Proben. Es ist jedoch anzumerken, dass dieser Unterschied bei Probe **#4** geringer ausfällt als bei **#3**.

*Tabelle 5-10: Aktivität und Aktivitätsverlusten der Cu/ZnO-Katalysatoren **#3**, **#4** sowie des kommerziellen Katalysators **#R120** zu bestimmten Zeiten eines Langzeitexperiments.*

#	$a_{2\text{ h}}$		$a_{30\text{ h}}$		$\frac{\Delta a_{2-30}}{\Delta t}$	$a_{\text{Ende}}$		$t_{\text{Ende}}$	$\frac{\Delta a_{30-\text{Ende}}}{\Delta t}$
	$\text{g}_{\text{MeOH}}$	$\text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$\text{g}_{\text{MeOH}}$	$\text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$		$\text{g}_{\text{MeOH}}$	$\text{kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$		
<b>3</b>	194		183		0,4	161		250	0,1
<b>4</b>	180		163		0,6	144		143	0,2
<b>R120</b>	453		400		1,9	336		184	0,4

Die Verlustraten der drei Katalysatoren sind in Tabelle 5-10 aufgeführt. Auch nach einer Betriebsdauer von 180 h weist der kommerzielle Katalysator dabei eine Aktivität auf, die etwa doppelt so hoch liegt, wie die der entwickelten Katalysatoren dieser Arbeit. Jedoch hat die Aktivität während dieser Betriebszeit um 26% abgenommen. Probe **#3** hat im gleichen Zeitraum dagegen nur 14% an Leistung eingebüßt und nach weiteren 80 h insgesamt 17%. Der entwickelte Katalysator zeigt sich unter vergleichbaren Bedingungen also als langzeitstabiler als der Vergleichskatalysator **#R120**. Jedoch bleibt anzumerken, dass der kommerzielle Katalysator auch bei diesen Verlustraten erst ab einer Betriebsdauer von > 500 h das Anfangsniveau des Katalysators **#3** erreichen würde und erst nach > 700 h käme es dazu, dass die Aktivität des entwickelten Katalysators höher ist, als die des kommerziellen.

Nichtsdestotrotz bleibt der Fakt bestehen, dass der entwickelte Katalysator eine höher Langzeitstabilität aufweist. Der Grund hierfür könnte im niedrigeren Kupfergehalt begründet sein. Der Hauptgrund für die Deaktivierung des Cu/ZnO Methanolkatalysators ist das Sintern der aktiven Kupferkomponente. Dies wird noch begünstigt durch die Anwesenheit von Katalysatorgiften wie Chlor, welches im Feed vorkommen kann und den Schmelzpunkt des Kupfers absenkt. Durch einen geringeren Gehalt an Kupfer liegt dieses weiter verteilt auf dem Trägermaterial vor. Dadurch kommt es selbst bei Temperaturspitzen oder Schmelzpunkterniedrigungen durch Gifte nicht so schnell dazu, dass zwei Kupferzentren zusammenlaufen und sintern.

Es wäre also interessant zu untersuchen, ob der entwickelte Katalysator auch bei einem höheren Kupfergehalt noch genauso Langzeitstabil ist, wie mit einem Anteil von 20%. Gleichzeitig ist anzumerken, dass der kommerzielle Katalysator eigentlich einen Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufweist. Dieses soll strukturstabilisierend wirken und der Deaktivierung durch sintern entgegenwirken. Es wäre also auch von Interesse ob sich die Langzeitstabilität des entwickelten Katalysators durch Zugabe von Aluminiumoxid noch weiter verbessern lässt.

Sollte sich durch einen erhöhten Kupfergehalt die Aktivität des entwickelten Katalysators noch weiter erhöhen lassen, um an das Niveau eines kommerziellen Katalysators heran zu reichen und gleichzeitig die Langzeitstabilität erhalten bleiben, könnte das neue Verfahren eine potentielle Alternative darstellen. Damit dies gegeben ist, muss jedoch auch gewährleistet sein, dass sich das Syntheseverfahren nach oben skalieren lässt. Außerdem müssen sich die Herstellungskosten auf ein wirtschaftliches Niveau absenken lassen.

Durch die Untersuchung der verschiedenen Herstellungsverfahren und Bedingungen bei der Synthese konnte die Oxalatgel-Methode als zielführend identifiziert werden. Als Charakterisierungsmethode zeigten sich TEM und EELS Aufnahmen als aufschlussreiches Hilfsmittel. Auch die Messung der spezifischen Oberfläche ließ direkte Rückschlüsse auf die Aktivität des Katalysators zu. Diese können zur weiteren Optimierung herangezogen werden, um die zeitaufwendigen Messungen der Aktivität zu reduzieren. In der nächsten Entwicklungsphase folgt der Aufbau und Test einer kontinuierlichen Herstellungsanlage im kg-Maßstab.

### Prozessentwicklungsphase 3

*Optimierung* - *Scale-Up* - *Ausbeuteerhöhung*

---

#### 5.5. Auslegung einer kontinuierlicher Anlage

Für eine Prozessübersicht in einem Grundfließbild wird der in Kapitel 4 entwickelte Prozess zur Synthese von metallischen Kupferpartikeln um das Verfahren zum Niederschlagen auf Zinkoxalat ergänzt. Dadurch verändert sich die Anzahl der Grundoperationen kaum. Die markanteste Neuerung ist die Einführung der Oxalatfällung für das Zinkacetat und die anschließende Dispergierung des Kupfers in diesem. Dies sind die einzigen neuen Schritte im Prozess. Bei den sonstigen Änderungen wird lediglich auf Methanol als Antisolvent verzichtet, diese Aufgabe übernimmt das Ethanol/Wasser-Gemisch des Oxalat-Gels. Weiterhin muss jedoch Ölsäure als Fällungsmittel für die erzeugten Partikel zugegeben werden.

Einen weiteren Unterschied stellt der Wechsel von Methanol auf Wasser als Lösemittel zum Waschen der Katalysatorvorstufe dar. Bei der Synthese der Kupfernanopartikel diente das Methanol hauptsächlich dem Auswaschen von überschüssigem Tensid, also Octylamin und Ölsäure, um die Kupferpartikel möglichst rein redispergieren zu können. Beide Tenside sind in Wasser unlöslich, daher wurde dieses als Lösemittel ausgeschlossen. Bei der Herstellung des Cu/ZnO-Katalysators steht jedoch die Entfernung der Nebenprodukte im Vordergrund. Wie sich bei der Beurteilung der hergestellten Katalysatoren gezeigt hat, ist vor Allem die Reduktion des Natriumgehaltes elementar für die Aktivität des Produkts. Dieses wird als  $\text{NaBH}_4$  in das System eingebracht und liegt nach der Synthese voraussichtlich als Natrium-Borat vor. Diese Borate sind mäßig bis gut wasserlöslich, die Löslichkeit in Methanol ist schlechter. Wasser bietet sich als Lösemittel für die Aufreinigung daher an. Durch die nachfolgende Kalzinierung bei hohen Temperaturen, ist die vorige Entfernung der Tenside nicht so relevant, wie für die reinen Kupferpartikel. Ganz im Gegenteil kann eine längere Belegung mit Tensid durch die sterische Stabilisation sogar zu einer besseren Vereinzelung der Kupferpartikel beitragen.

# Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

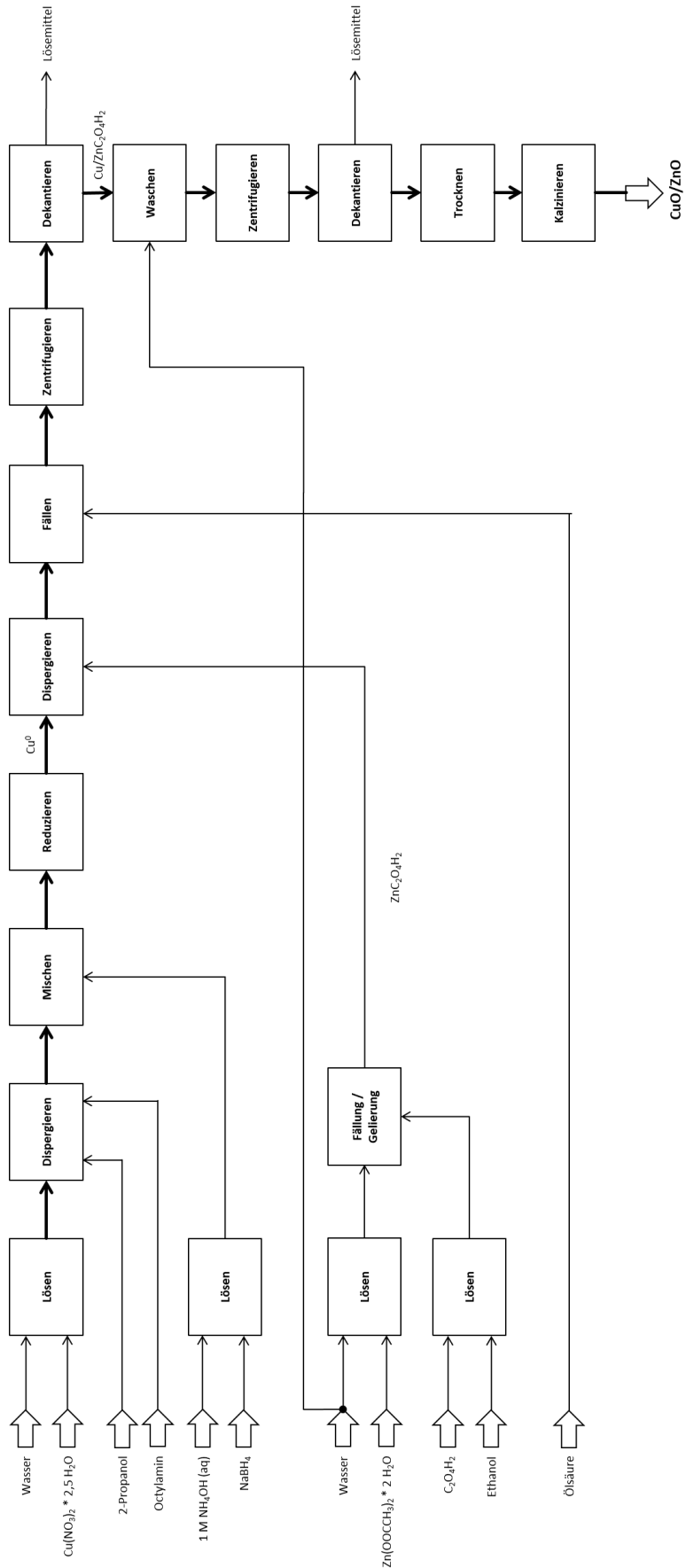


Abbildung 5-49: Grundfließbild des Prozesses zur dualen Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln und Zinkoxalat-Gel zur Herstellung von Cu/ZnO-Katalysatoren.

Soll das Grundfließbild in ein Verfahrensließbild überführt werden, bieten sich zwei unterschiedliche Ansätze an. Der entwickelte Katalysator lässt sich entweder in einem vollkontinuierlichen oder in einem semi-kontinuierlichen Prozess herstellen.

In den vorigen Kapiteln hat sich gezeigt, dass die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel durch ein kontinuierliches Verfahren eine engere Größenverteilung aufweisen und auch die katalytische Performance besser war, als die vergleichbaren Katalysatoren mit im Batch hergestellten Kupferpartikeln. Daher wird die Reduktion des Kupfersalzes weiterhin kontinuierlich durchgeführt. Das in Kapitel 4 entworfene Fließbild wird somit als zentraler Teil für das Verfahrensließbild des Katalysators übernommen.

Die Fällung des Zinks als Oxalat-Gel erfolgt zwar relativ zügig, doch sollte das entstandene Gel einige Zeit zur Reifung zur Verfügung haben, um vollständig reagieren zu können. Dadurch ist es zweckdienlicher die Synthese in einem Rührbehälter durchzuführen. In jenem wird zunächst das Zinksalz in Wasser gelöst. In einem separaten Behälter muss die Oxalsäure in Ethanol gelöst werden. Diese wird dann über einen Zeitraum von 5 min zu der Zinklösung dosiert. Gefolgt von einer Nachreaktionszeit von 1 h unter ständigem Rühren. Dieser Teil der Synthese stellt den zweiten Strang des Verfahrens dar.

Der kontinuierliche und semi-kontinuierliche Ansatz unterscheiden sich nun in der Art, wie Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel und Zinkoxalat-Gel vereinigt werden. Durch die Stabilität und Fließfähigkeit des Gels ist es möglich, die beiden Komponenten in einem Mikromischer zu vereinen, wie in Abbildung 5-50 gezeigt. Dazu benötigt es eine zusätzliche Pumpe, welche das Zinkoxalat-Gel aus dem Rührbehälter zu einem weiteren Mischer befördert, welcher hinter den Reduktionsreaktor des Kupfers gebaut wird. Obwohl das Zinkoxalat-Gel gut fließfähig ist, weist es doch einen hohen Feststoffanteil auf. Daher sollte an dieser Stelle ein Mikromischer gewählt werden, der für höhere Drücke und Suspensionen geeignet ist. Es bietet sich hierfür ein Raupenmischer mit größerem Kanaldurchmesser an, beispielsweise ein Raupenmischer CPMM-R1200.

Alternativ können bei einem semi-kontinuierlichen Verfahren, wie in Abbildung 5-51, die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in den Reaktionsbehälter des Zinkoxalat-Gels dosiert werden. Hierbei werden die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel durch das Rühren des Gels in diesem homogenisiert. Dieser Vorgang dauert naturgemäß länger, als das Mischen in einem Mikromischer. Dieser Umstand wird jedoch dadurch egalisiert, dass der Volumenstrom durch den Reaktor für die Kupferpartikel nur etwa 25 ml min<sup>-1</sup> beträgt. Werden die Kupferpartikel direkt nach der Synthese zum Zinkoxalat-Gel dosiert, ergibt sich dadurch eine gewisse Zeitspanne für die Dauer der Dosierung. Sollen beispielsweise etwa 200 g Cu/ZnO-Katalysator, mit einem Verhältnis 20 : 80, hergestellt werden, dauert es ungefähr eine Stunde, bis die gewünschte Menge Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel zudosiert ist. Es findet also bereits während der Dosierung eine Durchmischung statt, so dass nur noch eine kurze nachträgliche Durchmischung benötigt wird. Gleichzeitig ist es auch möglich, diese Dauer der Cu<sup>0</sup>-Dosierung mit der Reifung des Gels zusammenfallen zu lassen. Dadurch ließe sich noch weitere Zeit einsparen. Es ist jedoch noch nicht geprüft, ob die Anwesenheit der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel einen Einfluss auf die Reifung des Gels haben.

Dadurch, dass das Fördern des Zinkoxalat-Gels erst nach der Reifung von 1 h begonnen werden sollte, ergibt sich zwischen den beiden Verfahrensweisen kaum ein zeitlicher Unterschied.

# Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

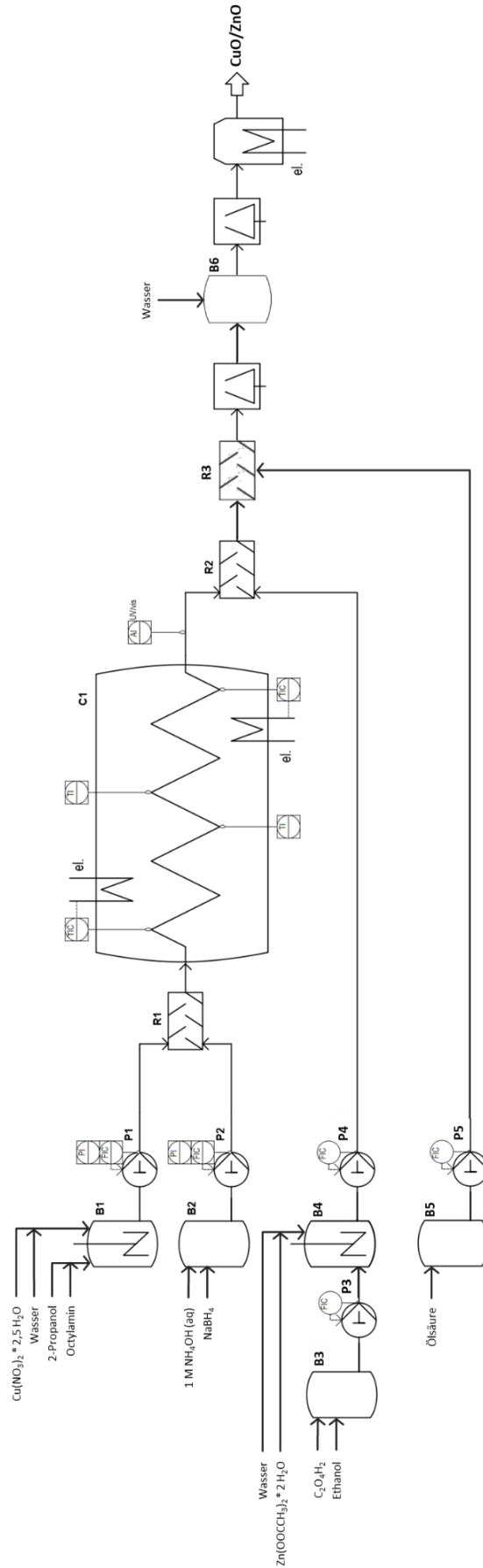


Abbildung 5-50: Verfahrensfließbild des kontinuierlichen Prozesses Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln und Zinkoxalat-Gel zur Herstellung von Cu/ZnO-Katalysatoren.

# Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

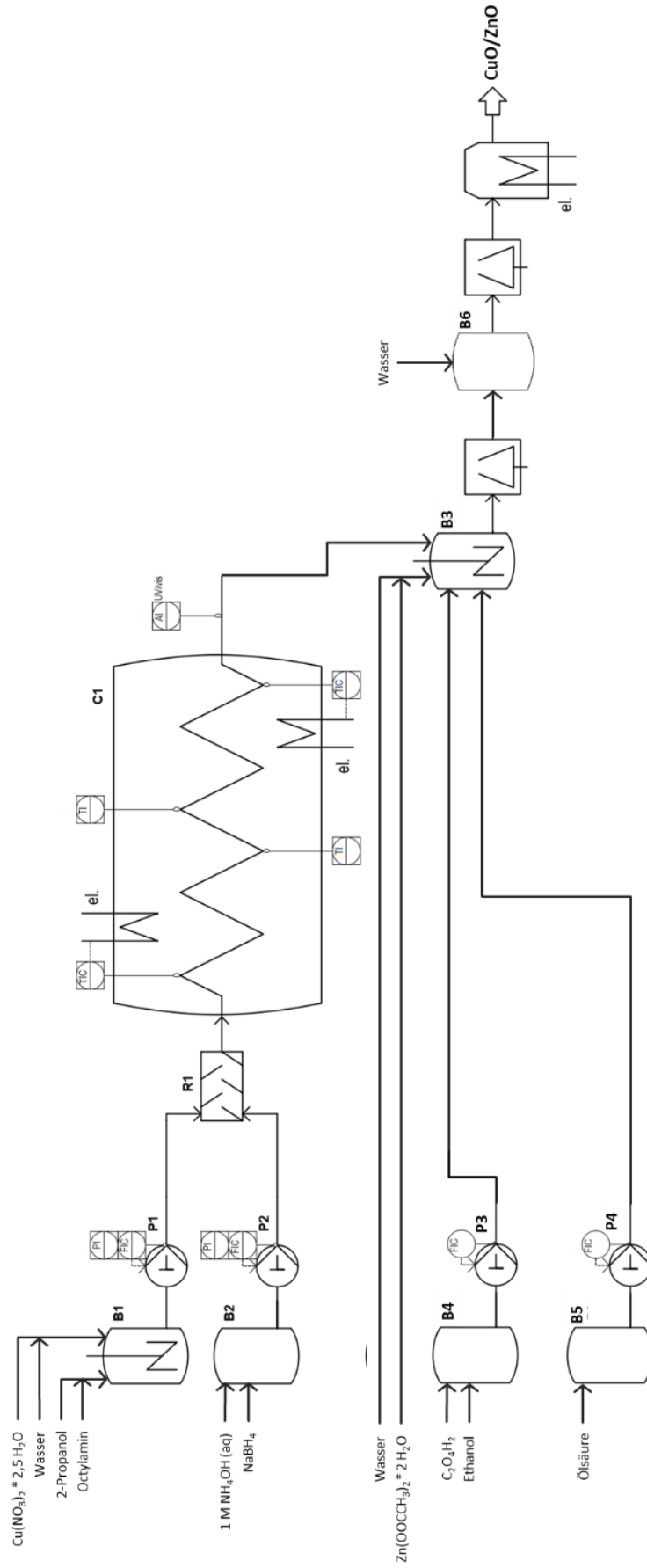


Abbildung 5-51: Verfahrensfließbild des semi-kontinuierlichen Prozesses Synthese von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln und Zinkoxalat-Gel zur Herstellung von Cu/ZnO-Katalysatoren.

Unabhängig davon, wie die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel und das Zinkoxalat-Gel homogenisiert wurden, werden beide Partikel anschließend gemeinsam durch die Zugabe von Ölsäure gefällt. Für beide Synthesen hat sich gezeigt, dass sich die Partikel niederschlagen lassen, bei einem Ölsäuregehalt von 10%-wt der Feststoffmasse. Also wird auch zu dem Gemisch eine Menge an Ölsäure gegeben, die 10% der Feststoffmasse entspricht.

Im Falle des vollkontinuierlichen Verfahrens erfolgt dies über einen weiteren Mikromischer, der direkt auf den Mischer zum Vereinigen der beiden Produkte folgt. Da es durch die Ölsäure zum Destabilisieren der Suspension kommt, sollte das Gemisch nach diesem Mischer schnell in ein Auffanggefäß überführt werden, da es sonst zu Ablagerungen in den Kapillaren kommen kann.

Beim semi-kontinuierlichen Verfahren wird die Ölsäure in den gleichen Rührbehälter dosiert, in dem zunächst die Bildung des Zinkoxalat-Gels und anschließend die Homogenisierung mit den Kupferpartikeln stattfand. Kurz nachdem die angestrebte Menge an Kupfer erreicht ist, wird mit der Zugabe der Ölsäure begonnen.

Die anschließende Aufreinigung durch Zentrifugation und Waschung, sowie die Trocknung und Kalzinierung erfolgen absatzweise.

Für diese Arbeit wurde eine Anlage aufgebaut, die eine Kapazität im kg-Maßstab aufwies. Innerhalb eines Arbeitstages von 8 h sollte 1 kg an Präkatalysator synthetisiert werden können. Dieser Zeitrahmen wurde nur auf die reine Synthese bezogen, da sowohl Aufreinigung als auch Wärmebehandlung parallel zur Synthese durchgeführt werden können. Es wurde für die Anlage ein vollkontinuierlicher Ansatz gewählt. Das Zinkoxalat-Gel sollte also zunächst vollständig gefällt und gereift und dann über einen Mikromischer mit der kolloidalen Kupferlösung vereint.

Als Kernstück diente der in Kapitel 4 entwickelte Reaktor für die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel. Mit einem Durchsatz von 32 g h<sup>-1</sup> liefert dieser Reaktor genügend Kupfer um etwa 200 g h<sup>-1</sup> Cu/ZnO im Verhältnis 20 : 80 herzustellen. Damit kann 1 kg Katalysator in ungefähr 5 h synthetisiert werden. Um auf diese Produktionsrate zu kommen muss das Zinkoxalat-Gel mit einem Volumenstrom von 47,3 ml h<sup>-1</sup> gefördert werden. Wegen des hohen Feststoffgehaltes kann für diesen Prozessstrom keine Kolbenpumpe verwendet werden. Stattdessen kommt eine Schlauchpumpe zum Einsatz. Als Modell wurde eine qdos 30 von Watson Marlow gewählt. Mit dieser lassen sich laut Datenblatt Förderströme von 0,1 – 500 ml min<sup>-1</sup> bewerkstelligen. Damit lassen sich mit dieser Pumpe zwei Aufgaben erfüllen: Zum einen die schnelle Dosierung der Oxalsäure zu der Zinklösung, zum anderen das Fördern des Gels zum Mikromischer. Um zwischen den beiden Aufgaben zu wechseln kann der Pumpenkopf leckagefrei getauscht werden. An den Pumpenkopf werden Schläuche mit einem ¼“ Durchmesser angeschlossen. Durch diesen recht großen Schlauchdurchmesser wird ebenfalls gewährleistet, dass das viskose Gel ohne Verstopfung gefördert werden kann.

Die Mischung des Zinkoxalat-Gels und der kolloidalen Kupferlösung erfolgt in einem Raupenmischer mit einem Innendurchmesser von 1200 µm, ein CPMM-R1200. Wegen der Zähflüssigkeit und des hohen Feststoffgehaltes des Zinkoxalat-Gels ist ein so großer Mikromischer notwendig, um Verstopfungen zu vermeiden.

Die anschließende Mischung mit dem Fällungsmittel Ölsäure erfolgt in einem T-Mischer. Bei diesem Prozessschritt ist es nicht so relevant, dass eine vollständige Homogenisierung innerhalb von Sekunden erfolgt, da die im nachfolgenden Auffanggefäß noch ausreichend Zeit ist, dass alle Partikel destabilisiert werden.

Gefördert wird die Ölsäure ebenfalls von einer Schlauchpumpe. Wegen des deutlich niedrigeren Volumenstroms von  $0,4 \text{ ml min}^{-1}$  jedoch mit einem anderen Modell. An dieser Stelle wurde eine Reglo ICC von Ismatec eingesetzt. Mit einem Schlauchinnendurchmesser von 2,79 mm lässt sich damit ein Fließratenbereich von  $0,03 - 29,85 \text{ ml min}^{-1}$  einstellen. Die gewünschte Flussrate liegt also nicht an den Grenzen der Leistungsfähigkeit der Pumpe, womit eine ausreichende Genauigkeit gewährleistet sein sollte.

Nach der Zugabe des Fällungsmittels wurde das Reaktionsgemisch zunächst in einer Laborflasche gesammelt und dann in einer Glovebox in Zentrifugenröhrchen abgefüllt. Die Trennung von Sediment und Überstand erfolgte wieder in einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre. Das Wasser zum Waschen des Katalysators wird direkt in das Zentrifugenröhrchen gegeben. Nach wiederholtem Zentrifugieren wird der gesamte Feststoffanteil aller Zentrifugenröhrchen in einem Porzellanschälchen vereint. Die Trocknung erfolgt wie in 0 beschrieben zunächst in einem mit Stickstoff inertisierten Umluftofen. Dann folgt die Kalzinierung in einem Muffelofen mit Luftkontakt.

Alle Vorlage- und Auffangbehälter werden mit Stickstoff überlagert, um eine Oxidation der Kupferpartikel mit Luftsauerstoff zu vermeiden.



Abbildung 5-52: Aufbau zur kontinuierlichen Synthese von  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln und Zinkoxalat-Gel zur Herstellung von Cu/ZnO-Katalysatoren. *Violett) Fördern und Mischen der Cu-Komplex-Emulsion; Blau) Fördern und Mischen des Reduktionsmittels; Grün) Mikroreaktor mit Temperaturregelung; Orange) Füllen und Fördern des Zinkoxalat-Gels; Gelb) Zudosierung der Ölsäure; Rot) Aufreinigung und thermische Behandlung*

Abbildung 5-52 zeigt einen Überblick des gesamten Aufbaus der Anlage, mit einer Gliederung nach den einzelnen Funktionen im rechten Teil der Abbildung. So wie die Anlage zu sehen ist, kann sie als vollkontinuierliches System, bis zur Aufreinigung betrieben werden. Es ist jedoch mit geringem Aufwand möglich sie für den semi-kontinuierlichen Betrieb umzurüsten. Dazu muss lediglich der Ausgang aus dem Reduktionsreaktor in den gerührten Behälter der Zinkoxalat-Vorlage verlegt werden, sowie die Dosierung der Ölsäure ebenfalls in ebenjenen Behälter geführt werden.

Mit der aufgebauten Anlage wurden in einem einstündigen Experiment knapp 200 g CuO/ZnO-Katalysator synthetisiert. Nach der Wärmebehandlung bei  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde das Produkt mittels TEM analysiert. Dabei ergab sich das gleiche Bild wie bei den Katalysatoren, die im Batch hergestellt wurden, wie in Abbildung 5-53 zu sehen.

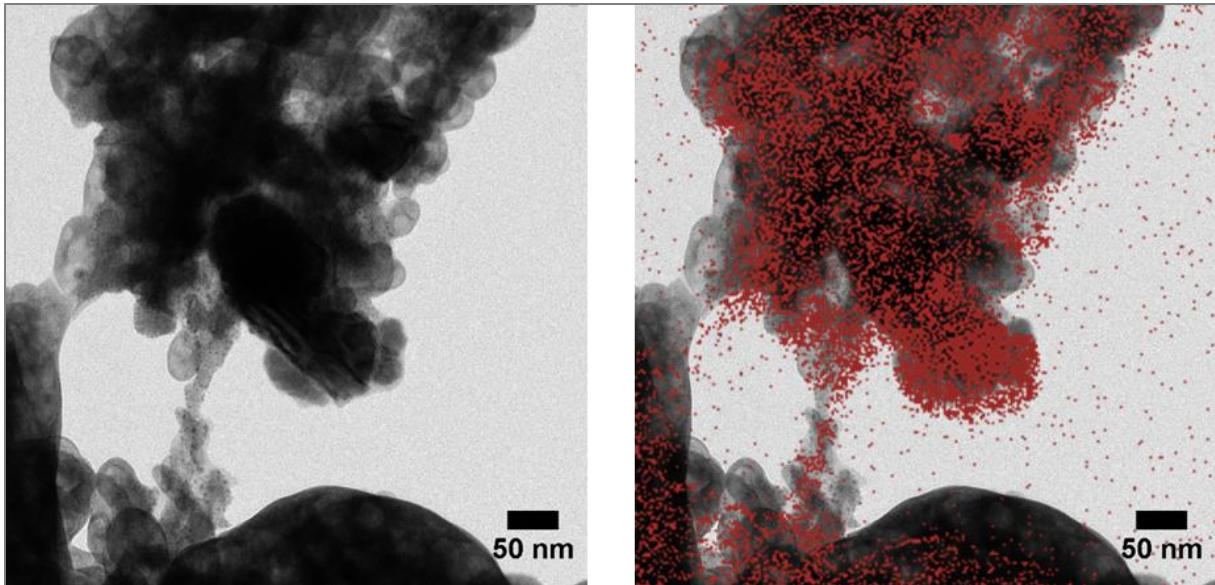


Abbildung 5-53: TEM-Aufnahme eines kontinuierlich erzeugten Präkursors für einen Cu/ZnO-Katalysator. Zinkoxalat beladen mit Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln nach der Kalzinierung bei 250 °C. Rot eingefärbte Regime stellen den Kupferanteil dar.

### Kostenabschätzung

Der entwickelte Katalysator soll auch in Bezug auf die Produktkosten mit dem kommerziellen Katalysator **#R120** verglichen werden. Dazu werden die Rohstoffkosten der Einsatzstoffe, die Arbeitsstunden und eine grobe Abschätzung der Stromkosten in Betracht gezogen.

Für die Rohstoffkosten werden sowohl übliche Laborpreise herangezogen als auch Preise für Chemikalien in größeren Mengen. Als Preisquelle für die Laborpreise gelten die Preise von Th. Geyer, die Großmarktpreise werden von der Seite seair.co.in des indischen Zolls verwendet.

Für die Kosten der Arbeitsstunden wird damit gerechnet, dass der gesamte Prozess von einer Person beaufsichtigt wird. Von dieser Person wird sowohl die Vorbereitung der Vorlagen durchgeführt, die Aufreinigung des Produkts, als auch die Trocknung des Katalysators. Da sich Flow Chemistry Anlagen gut automatisieren lassen, können die drei Prozessblöcke parallel zueinander durchgeführt werden. Daher werden nur die Arbeitsstunden in die Arbeitskosten mit einbezogen, die es dauert die Synthese für eine kg Katalysator durchzuführen. Als Arbeitskosten werden 32,20 € pro Stunde angesetzt. Diese Zahl ist der Durchschnittswert für eine Arbeitnehmerstunde vom Statistischen Bundesamt für 2017.

Die Stromkosten lassen sich nicht ganz einfach auf ein kg Katalysator umrechnen. Dies liegt daran, dass die größte Quelle für den Stromverbrauch nicht die Pumpen oder der Reaktor sind, diese verbrauchen nur etwa  $8.000 \text{ kJ kg}^{-1}_{\text{Kat}}$ . Viel größer ist der Anteil der Öfen. Diese müssen insgesamt für 24 h geheizt werden, um das Produkt erst zu trocknen und dann zu kalzinieren. Dabei werden mit dem verwendeten Ofen Heraeus UT6 mit einer Leistung von 1,27 kW rund 110.000 kJ benötigt. Diese lassen sich jedoch nicht spezifisch einer bestimmten Masse zuordnen. Der industrielle Strompreis betrug im 2. Halbjahr 2017 nach dem statistischen Bundesamt  $12,70 \text{ Cent kWh}^{-1}$ . Damit ergeben sich für das Heizen der Öfen Kosten in Höhe von 3,87 €. Vereinfacht werden insgesamt Stromkosten von 5,00 € pro kg Katalysator angenommen.

## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

Tabelle 5-11: Preisgestaltung des entwickelten Cu/ZnO-Katalysators.

	Laborpreise		Bulkpreise		Bulkpreise		R120 <sup>a</sup>
	Cu : Zn 20 : 80		Cu : Zn 20 : 80		Cu : Zn 62 : 38		Cu : Zn : Al 54 : 32 : 15
	€ /kg	Anteil an den Gesamtkosten	€ /kg	Anteil an den Gesamtkosten	€ /kg	Anteil an den Gesamtkosten	€ /kg
<b>Gesamtkosten</b>	408,02		199,56		555,19		154,00
<b>Materialkosten</b>	246,17	60,3%	37,72	18,9%	58,39	10,5%	
<b>Arbeitskosten</b>	156,85	38,4%	156,85	78,6%	491,80	88,6%	
<b>Stromkosten</b>	5,00	1,2%	5,00	2,5%	5,00	0,9%	
	€ /kg	Anteil an den Materialkosten	€ /kg	Anteil an den Materialkosten	€ /kg	Anteil an den Materialkosten	
<b>Kupfernitrat</b>	16,92	3,9%	4,50	6,9%	4,50	13,9%	
<b>Octylamin</b>	97,72	50,7%	6,06	20,5%	6,06	41,5%	
<b>i-Propanol</b>	4,45	6,8%	1,11	11,1%	1,11	22,4%	
<b>Natriumborhydrid</b>	293,30	3,7%	17,17	1,4%	17,17	2,8%	
<b>1M Ammoniakwasser</b>	1,40	0,1%	1,40	0,4%	1,40	0,9%	
<b>Zinkacetat</b>	21,80	19,2%	8,99	51,7%	8,99	16,0%	
<b>Oxalsäure</b>	11,78	9,4%	0,63	3,3%	0,63	1,0%	
<b>Ethanol</b>	4,97	6,3%	0,58	4,8%	0,58	1,5%	
<b>Ölsäure</b>	12,38	0,5%	1,07	0,1%	1,07	0,1%	

<sup>a</sup>Preis abgerufen von <https://www.alfa.com/de/catalog/045776/>

In Tabelle 5-11 wird sehr deutlich, dass der entwickelte Katalysator mehr als 2,5-mal teurer ist als der kommerzielle Katalysator, wenn für die Ausgangsstoffe laborübliche Preise gezahlt werden. Kann stattdessen auf Großmarktpreise zurückgegriffen werden, halbiert sich der Preis. Dann beträgt der Preisunterschied zwischen dem entwickelten Katalysator und R120 nur noch knapp 30%. Durch das günstigere Erstellen der Ausgangsstoffe, ändert sich dabei auch das Verhältnis von Material- zu Arbeitskosten drastisch. Während bei Laborpreisen die Materialkosten noch 60% des Preises ausmachen, sind es bei Preisen im Tonnenmaßstab nur noch 19%. Der Löwenanteil von 79% des Preises fällt dann auf die Lohnkosten ab.

Soll der Nano-Cu/ZnO Katalysator nicht in der untersuchten Zusammensetzung von 20 : 80 hergestellt werden, sondern das Cu : Zn Verhältnis dem kommerziellen Katalysator angepasst werden, erhöht sich der Preis drastisch. Der größte Teil davon fällt wieder auf die Lohnkosten ab. Das liegt vor Allem daran, dass der Bottle-Neck der Produktion die Synthese der Kupferpartikel ist. Jedoch ist das Scale-Up des Prozesses noch nicht an seinem Ende angelangt. Mit der entwickelten Anlage lassen sich Versuche im

Labormaßstab durchführen, wie auch kleine Menge in angemessener Zeit produzieren. Für einen kommerziellen Betrieb müsste ein weiteres Scale-Up erfolgen.

## 5.6. Fazit und Ausblick

In den durchgeführten Versuchen zur Entwicklung einer neuen Syntheseroute für einen Cu/ZnO-Katalysator für die Umsetzung von Synthesegas gab es einige interessante Erkenntnisse. Zunächst ist ganz allgemein anzumerken, dass es möglich ist die Synthese der beiden Komponenten zu trennen. In dieser Arbeit wurden Kupfer- und Zinknanopartikel in unterschiedlichen Routen hergestellt und anschließend zu einem gemeinsamen Katalysator vereint.

Die Synthese der Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel erfolgt über eine L-L-Reduktion, wie sie in Kapitel 4 beschrieben ist. Dadurch lässt sich die Größe der Nanopartikel individuell einstellen. Kupferpartikel in der erzeugten Größe konnten später auf dem Präkatalysator wiedergefunden werden. Es ist also möglich die Eigenschaften des Kupfers unabhängig vom Co-Katalysator einzustellen und diese später im Katalysator wieder zu finden. Dadurch ist es prinzipiell möglich die Kupferzentren noch kleiner und feinverteilter zu erzeugen, als dies bei den aktuellen Fällungskatalysatoren der Fall ist.

ZnO als Träger und Co-Katalysator wurde auf drei Wegen bereitgestellt, um mit den Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel zusammengeführt zu werden. Als kommerzielles Pulver, durch L-L-Reduktion eines Zinksalzes und gefällt als Zinkoxalat. Wurden das kommerzielle ZnO Pulver mit Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel getränkt und anschließend bei 250 °C kalziniert, konnten nach dem Kalzinieren auf TEM Aufnahmen noch deutlich Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel von etwa 6 nm erkannt werden. Dennoch zeigten die auf diese Weise erzeugten Komposite keine katalytische Aktivität.

Wurde das ZnO durch Reduktion erzeugt und anschließend bei 360 °C kalziniert, konnte damit Synthesegas in einem Festbettreaktor zu Methanol umgesetzt werden. Dies gilt sowohl für ZnO das in Anwesenheit von Cu<sup>0</sup>-Nanopartikeln reduziert wurde als auch für das gemeinsame Reduzieren von Kupfer und Zink. Nach dem Kalzinieren lassen sich mit TEM Aufnahmen keine isolierten Kupfernanopartikel mehr ausmachen. Stattdessen finden sich einzelne Regime mit starkem Kupferüberschuss. Es kam also zum Sintern des Kupfers während der Wärmebehandlung. Dadurch weisen diese Katalysatoren eine geringe spezifische Oberfläche und davon abhängig eine geringe Aktivität auf.

Die besten Katalysatoren dieser Arbeit wurden erzeugt, wenn die Cu<sup>0</sup>-Nanopartikel in einem Zinkoxalat-Gel homogenisiert wurden, welches anschließend bei 360 °C zu CuO/ZnO kalziniert wurde. Auch hierbei ließen sich noch deutlich Kupferpartikel auf der amorphen Gelstruktur erkennen, wenn nach Trocknung bei 250 °C eine Probe unter dem TEM untersucht wurde. Nach 360 °C ließen sich zwar keine isolierten Kupfernanopartikel mehr identifizieren, jedoch lag der gesamte Katalysator als Nanopulver vor. Das Kupfer lag auf diesen weitestgehend homogen verteilt vor, jedoch nimmt die Tendenz zur Bildung größerer Ansammlungen durch Sintern mit dem Gehalt an Natrium zu.

Die Katalysatoren, die mit einem Zinkoxalat-Gel hergestellt wurden, zeigen alle eine hohe Selektivität für Methanol bei der Umsetzung von Synthesegas. Die Aktivität dieser Katalysatoren ist direkt linear von der Höhe des CO-Umsatzes abhängig. Dieser Umsatz wiederum ist abhängig von der spezifischen Oberfläche. Diese ist umso größer, je niedriger der Natriumgehalt der Reaktionsmasse war. Wurden durch mehr Reduktionsmittel kleinere Kupfernanopartikel erzeugt, so resultierte dies in einer höheren

spezifischen Oberfläche der Katalysatoren. Noch positiver ist der Effekt, wenn die Kupferpartikel kontinuierlich erzeugt wurden und somit eine geringere Größenverteilung aufwiesen.

Die Versuche zeigen, dass sich Natrium schädlich auf die spezifische Oberfläche und damit auf die katalytische Aktivität auswirkt. Dadurch ist es erschwert eine Aussage über den Einfluss des Kupfergehaltes des entwickelten Katalysators zu treffen. Generell zeigten in dieser Arbeit Katalysatoren mit niedrigerem Kupfergehalt eine höhere Aktivität als Katalysatoren mit höherem Gehalt. Jedoch stieg durch das verwendete Reduktionsmittel  $\text{NaBH}_4$  mit dem Kupfergehalt auch der Natriumgehalt an. Hierdurch ist es möglich, dass ein positiver Effekt von höherem Kupfergehalt durch den negativen Effekt des Natriums maskiert wurde. Dadurch zeigt sich, dass es notwendig ist, den hergestellten Katalysator vor der Kalzinierung einem weiteren Waschschrift zu unterziehen, um das Natrium aus dem Präkatalysator zu entfernen.

Der Vergleich von zwei Verfahren für die Durchführung der Methanolsynthese zeigt, dass die Selektivität des Katalysators im Festbett bereits bei niedrigeren Temperaturen höher ist. Dies egalisiert sich jedoch bei  $275\text{ °C}$ , der Temperatur mit dem höchsten Umsatz. Dieser ist im Mikrodurchflussreaktor durchgehend höher. Wodurch auch die Aktivität von Methanol in den Mikrokanälen etwa 40% höher ist. Die Herstellung des Katalysators und die Ergebnisse der katalytischen Tests ließen sich gut reproduzieren.

Im direkten Vergleich mit dem kommerziellen Methanolkatalysator R120 konnte eine gleich hohe Selektivität erreicht werden. Jedoch zeigt der kommerzielle Katalysator einen höheren Umsatz von Synthesegas und eine etwa doppelt so hohe Aktivität an Methanol. Der Grund hierfür wird in der unterschiedlichen Zusammensetzung der beiden Katalysatoren gesehen. Der kommerzielle Katalysator weist einen deutlich höheren Kupfergehalt, sowie einen Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Strukturstabilisator auf. Im Kontrast dazu zeigt der entwickelte Katalysator jedoch eine geringere Abnahme der Aktivität über eine Betriebsdauer von etwa 200 h. Eine höhere Langzeitstabilität des Katalysators dieser Arbeit ist also gegeben.

Für den entwickelten Katalysator konnte eine kontinuierliche Anlage aufgebaut und betrieben werden, die eine Kapazität von ungefähr einem kg pro Tag aufweist. Die Kupfernanopartikel werden dabei vollkontinuierlich in einem Mikroreaktor synthetisiert. Das Zinkoxalat-Gel wird absatzweise gefällt und kann dann kontinuierlich über einen Mikromischer mit den  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikeln homogenisiert werden. Ein Ansatz mit 200 g Katalysator zeigte in TEM und EELS die gleichen Eigenschaften, wie die batchweise hergestellten Katalysatoren.

### **Ausblick**

Anknüpfend an die Ergebnisse in dieser Arbeit können weitere Experimente durchgeführt werden. Ein gewichtiger Punkt im Herstellungsprozess ist das Entfernen von Natrium aus dem Präkatalysator. Es gilt weiter zu untersuchen, ob sich durch einen zusätzlichen Waschschrift mit Wasser der Natriumgehalt reduzieren lässt. Damit einhergehend sollte geprüft werden, ob das Verringern dessen tatsächlich in vermindertem Sintern und damit in einer höher spezifischen Oberfläche resultiert.

Sollte es erfolgreich gelingen den Natriumgehalt durch Aufreinigung zu verringern, können weitere Versuche am entwickelten Katalysator durchgeführt werden. So wurden für die getesteten Katalysatoren noch nicht die kleinsten Kupfernanopartikel verwendet, die sich nach Kapitel 4 herstellen lassen. Es hat sich durch diese Arbeit abgezeichnet, dass kleinere Kupferpartikel zu einer höheren spezifischen Oberfläche führen. Generell können mit  $\text{NaBH}_4$  kleinere Größen erzielt werden,

jedoch mit dem Nachteil, dass Natrium in das Reaktionsgemisch eingebracht wird. Es gilt also zu testen, ob sich durch die Kombination aus kleinen Kupfernanopartikeln durch  $\text{NaBH}_4$  und eine anschließende Waschung zum Entfernen des Natriums, die Oberfläche noch weiter vergrößern lässt. Ebenfalls gilt es in diesem Zusammenhang zu prüfen, ob dies auch in einem aktiveren Katalysator resultiert.

Statt einer nachträglichen Entfernung des Natriums durch zusätzliche Reinigungsschritte, ist auch die Untersuchung alternativer Reduktionsmittel denkbar. Durch den Einsatz von Wasserstoff oder Phosphonsäure ließe sich die Einbringung von Natrium vollständig vermeiden. Auch der Einsatz von Aluminiumhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid ist denkbar unter der Verwendung von Propanol als Lösemittel. Wobei hierbei auf die heftige Reaktion mit Wasser zu achten wäre. Durch diese beiden Reduktionsmittel könnte gleichzeitig auch Aluminium in das Cu-Zn-System eingebracht werden. Wovon sich gezeigt hat, dass es sich positiv auf die Aktivität des Katalysators auswirkt.

Ebenfalls sollte untersucht werden, ob sich durch einen höheren Kupfergehalt im Katalysator höheren Umsätze erzielen lassen, wenn die Störquelle Natrium zuvor entfernt wird. Dies ist davon abhängig, dass es während der Kalzinierung des Katalysators auch bei höheren Kupfergehalten nicht zum Sintern dieses kommt. Im gleichen Zusammenhang stehen Versuche zum Einsatz von Aluminiumoxid als Strukturstabilisator, wie es in kommerziellen Methanolkatalysatoren zum Einsatz kommt. Ebenfalls sollte überprüft werden, ob sich die Langzeitstabilität des entwickelten Katalysators auch bei höheren Kupfergehalten so verhält, wie bei eine Cu : Zn Verhältnis von 20 : 80.

Weitere Untersuchungen sollten sich auf die isolierte Synthese des ZnO beziehen. In dieser Arbeit hat sich die Fällung als Zinkoxalat als sehr zielführend gezeigt. Dabei kommt es jedoch dazu, dass die  $\text{Cu}^0$ -Nanopartikel nicht mit einem fertigen ZnO in Berührung kommen, sondern mit einem Präkursor. Der eigentliche Co-Katalysator ZnO entsteht erst während der Kalzinierung, also bereits in Kontakt mit Kupfer. Die hergestellten Katalysatoren haben gezeigt, dass die Korngröße des Katalysators umso größer wurde, je stärker das Kupfer zum Sintern neigte. Es liegt also ein Einfluss des Kupfers auf das Zersetzungsverhalten des Zinkoxalats vor. Es kann hier weiter untersucht werden, wie die finale Größe des ZnO und des Katalysators abhängt vom Gehalt an Kupfer und dessen Partikelgröße. Auch sollte untersucht werden, von welchen weiteren Faktoren die Partikelgröße des ZnO bei der Zersetzung von Zinkoxalat abhängt. Denkbar sind hierbei Einflüsse des Lösemittels, des Überschusses an Oxalsäure, die Menge der Ölsäure zum Niederschlagen des Gels und die Reifungsdauer vor dem Niederschlagen und Trocknen.

Da ein Augenmerk bei dem entwickelten Herstellungsfahren für einen Cu/ZnO Katalysator auf der isolierten Synthese der beiden Komponenten lag, sind auch weitere Alternativen für die Synthese des ZnO denkbar. Weiter untersucht werden könnte dabei vor Allem die Synthese mittels Sol-Gel-Verfahren. Hierbei wird Zinkacetat mit einer Base in alkoholischer Lösung umgesetzt. Über eine Wasserabspaltung von Zinkhydroxid als Zwischenprodukt entstehen ZnO Nanopartikel. Die Größe dieser Partikel lässt sich über die Temperatur und die Reaktionsdauer einstellen. Auf diese Weise könnte auch die Größe der ZnO Partikel für den Katalysator individuell variiert werden. Es gilt jedoch weiter zu untersuchen, ob sich durch die Kombination dieser ZnO-Nanopartikel mit den Kupfernanopartikel ein aktiver Katalysator herstellen lässt. Die Versuche mit der Kombination von kommerziellem ZnO Pulver und dem hergestellten Kupfer fiel negativ aus. Jedoch wurde bei diesen Versuchen bei einer deutlich niedrigeren Temperatur kalzinieren.

## Cu/ZnO-Nanokatalysatoren

Es gibt also noch einige Punkte, an denen es sich lohnt, zukünftige Forschung an diese Arbeit anzuknüpfen, um weiteres Verständnis über das Zusammenspiel der Komponenten eines Cu/ZnO-Katalysators und dessen Wirkweise bei der Umsetzung von Synthesegas zu erlangen.

## 5.7. Verzeichnisse Kapitel 5

### 5.7.1. Abbildungen 5

Abbildung 5-1: Schema der BioGo Zielsetzung [5] .....	123
Abbildung 5-2: Synthese von Cu/ZnO-Nanokatalysatoren nach Schröter et. al. [38] .....	131
Abbildung 5-3: Aktivität der von Schröter et. al. hergestellten Katalysatoren bei der Methanolsynthese im Flüssigphasenprozess. [38] .....	131
Abbildung 5-4: Aktivität der von Fischer et. al. reduzierten Kolloide im Flüssigphasenprozess im Vergleich zu einer Referenz. [40] .....	132
Abbildung 5-5: a) Schema der Erzeugung und b) Mechanismus der Bildung der Cu/ZnO-Nanopartikeln nach Fischer et. al. [40] .....	133
Abbildung 5-6: Aktivität bei der Methanolsynthese im Flüssigphasenprozess für Cu und ZnO Kolloide hergestellt nach Brown et. al. im Vergleich zu einem Referenzkatalysator. [43] .....	134
Abbildung 5-9: Aufbau zur kontinuierlichen L-L-Reduktion von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln. a) Interdigitalmischer SIMM-V2 und Raupenmischer CPMM-R300 zum schnellen Mischen der Reaktionslösungen, b) Temperierte Reaktionsstrecke mit visuell sichtbarem Verlauf der Reduktionsreaktion (von unten nach oben) .....	137
Abbildung 5-10: Temperaturstufen bei der Trocknung und Kalzinierung des Katalysators. ....	141
Abbildung 5-7: Verfahrensmöglichkeiten für die Synthese von kombinierten Cu/ZnO-Nanopartikeln durch Reduktion beider Komponenten. a) Separate Reduktion, b) Simultane Reduktion, c) & d) Sequentielle Reduktion. ....	145
Abbildung 5-8: Temperaturprogramm für die Trocknung und Kalzinierung der Cu/ZnO-Katalysatoren .....	149
Abbildung 5-11: Stabilität von Zinkoxalat-Gelen in Abhängigkeit der Lösemittelzusammensetzung und der Konzentration -- Die Balken treffen eine Aussage über die Zusammensetzung der jeweiligen Probe; Die Größe der Blasen korrespondiert mit der Konzentration; Die Position der Blasen geben an, nach wie vielen Stunden frühestens ein Sedimentieren beobachtet wurde. ....	150
Abbildung 5-12: Vergleich des Absetzverhaltens zweier Zinkoxalat-Gele mit unterschiedlich schnell dosierter Oxalsäure. a) Zugabe über 30 min, nach 24 h Absetzdauer; b) Zugabe über < 1 min, 24 h Absetzdauer; c) Zugabe über < 1 min, 48 h Absetzdauer. ....	152
Abbildung 5-13: TEM-Aufnahme einer Zinkoxalat-Probe nach sechstündiger Trocknung bei 250 °C.153	
Abbildung 5-14: TEM-Aufnahme einer Zinkoxalat-Probe nach neunstündiger Kalzinierung bei 350 °C. ....	153
Abbildung 5-15: Trocknung und Kalzinierung von ZnO-Pulver mit Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln imprägniert. Lösemittel für die Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel von links nach recht: Toluol, Hexan und THF. a) Nach der Trocknung bei 120 °C; b) Nach der Kalzinierung bei 250 °C.....	155
Abbildung 5-16: TEM-Aufnahmen von ZnO-Pulver mit Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln imprägniert, bei 120 °C getrocknet und bei 250 °C kalziniert. a) Cu <sup>0</sup> -Partikel zuvor in Toluol redispergiert; b) EELS-Aufnahme	

des Kupfers in a; c) Cu <sup>0</sup> -Partikel zuvor in Hexan redispergiert; d) Cu <sup>0</sup> -Partikel zuvor in THF redispergiert .....	157
Abbildung 5-17: TEM- und EELS Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#1.1</b> , nach der Kalzinierung bei 250 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. ....	158
Abbildung 5-18: TEM- und EELS Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#1.1</b> , nach dem Vermengen mit einem Polymerbinder und anschließender Kalzinierung bei 250 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. ....	158
Abbildung 5-19: TEM-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#2</b> , für den Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel auf ZnO-Pulver gefällt wurden. Der Katalysator wurde bei 250 °C kalziniert. ....	159
Abbildung 5-20: Umsatz und Selektivität der Katalysatoren <b>#1.1</b> und <b>#2</b> für die Methanolsynthese aus Synthesegas in einem Mikrodurchflussreaktor bei verschiedenen Temperaturen. ....	160
Abbildung 5-21: Langzeittest zu Umsatz und Selektivität der Katalysatoren <b>#1.1</b> und <b>#2</b> für die Methanolsynthese in einem Mikroreaktor bei 275 °C. ....	160
Abbildung 5-22: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#9</b> , nach der Kalzinierung bei 360 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. ....	161
Abbildung 5-23: Umsatz und Selektivität des Cu/ZnO-Katalysators <b>#9</b> für die Methanolsynthese in einem Festbettreaktor bei verschiedenen Temperaturen. ....	162
Abbildung 5-24: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#10</b> , nach der Kalzinierung bei 360 °C. Rot eingefärbte Regime stellen den Kupferanteil dar. ....	163
Abbildung 5-25: Umsatz und Selektivität des Cu/ZnO-Katalysators <b>#10</b> für die Methanolsynthese in einem Festbettreaktor bei verschiedenen Temperaturen. ....	164
Abbildung 5-26: TEM-Aufnahmen des Präkursors von Cu/ZnO-Katalysators <b>#3</b> , nach der Kalzinierung bei 250 °C. ....	165
Abbildung 5-27: Größenbestimmung der Cu-Nanopartikel welche auf dem Präkursor von Katalysator <b>#3</b> nach der Wärmebehandlung bei 250 °C vorliegen. Es handelt sich um einen Ausschnitt der TEM-Aufnahme in Abbildung 5-26 (rechts). ....	165
Abbildung 5-28: TEM-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#3</b> , nach der Kalzinierung bei 350 °C. ...	166
Abbildung 5-29: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#4</b> nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar, blau eingefärbte Regionen den Zinkanteil. ....	166
Abbildung 5-30: Katalytische Messungen der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#3</b> , <b>#4</b> und <b>#14</b> . Die Messungen für die Katalysatoren <b>#3</b> und <b>#4</b> erfolgten in eine Mikrodurchflussreaktor, Katalysator <b>#14</b> wurde in einem Festbettreaktor vermessen. a) Umsatz an CO; b) Selektivität für Methanol; c) Selektivität für CO <sub>2</sub> ; d) Aktivität der drei Katalysatoren. ....	167
Abbildung 5-31: Selektivität für die Bildung verschiedener Nebenprodukte des Cu/ZnO-Katalysators <b>#4</b> bei der Methanolsynthese in einem Mikrodurchflussreaktor bei verschiedenen Temperaturen. ....	168

Abbildung 5-32: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#5</b> nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. Rechts das Histogramm der Größenauswertung mittels ImageJ. ....	170
Abbildung 5-33: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#6</b> nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. Rechts das Histogramm der Größenauswertung mittels ImageJ. ....	170
Abbildung 5-34: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#7</b> nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. Rechts das Histogramm der Größenauswertung mittels ImageJ. ....	170
Abbildung 5-35: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#8</b> nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. Rechts das Histogramm der Größenauswertung mittels ImageJ. ....	171
Abbildung 5-36: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#11</b> nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. ....	173
Abbildung 5-37: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#12</b> nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. ....	173
Abbildung 5-38: TEM- und EELS-Aufnahmen des Cu/ZnO-Katalysators <b>#13</b> nach der Kalzinierung bei 350 °C. Rot eingefärbte Regionen stellen den Kupferanteil dar. ....	174
Abbildung 5-39: Katalytische Messungen der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#5, #6, #7, #8, #11, #12, #13</b> und <b>#14</b> bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Messungen für die Katalysatoren erfolgten in einem Festbettreaktor. a) Umsatz an CO; b) Selektivität für Methanol; c) Selektivität für CO <sub>2</sub> ; d) Aktivität der acht Katalysatoren.....	175
Abbildung 5-40: Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#5, #6, #7, #8, #11, #12, #13</b> und <b>#14</b> bei der Methanolsynthese in einem Festbettreaktor in Abhängigkeit des jeweiligen CO-Umsatzes.....	175
Abbildung 5-41: Umsatz von CO der Katalysatoren <b>#5, #6, #7, #8, #9, #10, #11, #12, #13</b> und <b>#14</b> bei der Methanolsynthese in einem Festbettreaktor in Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche. ....	176
Abbildung 5-42: Vergleich der Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#5, #8, #9</b> und <b>#14</b> die mit unterschiedlichen Verfahren synthetisiert wurden. ....	177
Abbildung 5-43: Spezifische Oberfläche der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#5, #6, #7, #8, #9, #10, #11, #12</b> und <b>#13</b> in Abhängigkeit der Na-Molalität während der Synthese. ●: Zinkoxalat-Gel; Δ: reduziertes ZnO .....	178
Abbildung 5-44: Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#5, #6, #7, #8, #9, #10, #11, #12</b> und <b>#13</b> in Abhängigkeit der Na-Molalität während der Synthese. ●: Zinkoxalat-Gel; Δ: reduziertes ZnO.....	179
Abbildung 5-45: Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#8, #10, #11, #12</b> und <b>#13</b> in Abhängigkeit des Kupfergehaltes. ....	180
Abbildung 5-46: Katalytische Messungen der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#3, #4</b> sowie des kommerziellen Katalysators <b>#R120</b> . Die Messungen erfolgten in einem Mikrodurchflussreaktor. WHSV( <b>#3, #4</b> ) = 3,0; WHSV( <b>R120</b> ) = 3,8. a) Umsatz an CO; b) Selektivität für Methanol; c) Selektivität für CO <sub>2</sub> ; d) Aktivität der drei Katalysatoren.....	182

Abbildung 5-47: Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#3, #4</b> sowie des kommerziellen Katalysators <b>#R120</b> bezogen auf den Kupfergehalt. Die Messungen erfolgten in einem Mikrodurchflussreaktor. WHSV( <b>#3, #4</b> ) = 3,0; WHSV( <b>R120</b> ) = 3,8. ....	182
Abbildung 5-48: Langzeituntersuchung der Aktivität der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#3, #4</b> sowie des kommerziellen Katalysators <b>#R120</b> . Die Messungen erfolgten in einem Mikrodurchflussreaktor. WHSV( <b>#3, #4</b> ) = 3,0; WHSV( <b>R120</b> ) = 3,8. ....	183
Abbildung 5-49: Grundfließbild des Prozesses zur dualen Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln und Zinkoxalat-Gel zur Herstellung von Cu/ZnO-Katalysatoren. ....	186
Abbildung 5-50: Verfahrensfliessbild des <u>kontinuierlichen</u> Prozesses Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln und Zinkoxalat-Gel zur Herstellung von Cu/ZnO-Katalysatoren. ....	188
Abbildung 5-51: Verfahrensfliessbild des <u>semi-kontinuierlichen</u> Prozesses Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln und Zinkoxalat-Gel zur Herstellung von Cu/ZnO-Katalysatoren. ....	189
Abbildung 5-52: Aufbau zur kontinuierlichen Synthese von Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln und Zinkoxalat-Gel zur Herstellung von Cu/ZnO-Katalysatoren. <b>Violett)</b> Fördern und Mischen der Cu-Komplex-Emulsion; <b>Blau)</b> Fördern und Mischen des Reduktionsmittels; <b>Grün)</b> Mikroreaktor mit Temperaturregelung; <b>Orange)</b> Fällen und Fördern des Zinkoxalat-Gels; <b>Gelb)</b> Zudosierung der Ölsäure; <b>Rot)</b> Aufreinigung und thermische Behandlung .....	191
Abbildung 5-53: TEM-Aufnahme eines kontinuierlich erzeugten Präkursors für einen Cu/ZnO-Katalysator. Zinkoxalat beladen mit Cu <sup>0</sup> -Nanopartikeln nach der Kalzinierung bei 250 °C. Rot eingefärbte Regime stellen den Kupferanteil dar. ....	192
<b>5.7.2. Tabellen 5</b>	
Tabelle 5-1: Siedepunkte der verwendeten Lösemittel, deren Azeotrope sowie Zusammensetzung der Azeotrope [70].....	147
Tabelle 5-2: Relevante Temperaturen für die Kalzinierung des Cu/ZnO-Katalysators.....	148
Tabelle 5-3: Übersicht der Herstellungsmethoden für die Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel für die untersuchten Katalysatoren.....	142
Tabelle 5-4: Übersicht der Herstellungsmethode des ZnO und der thermischen Behandlung der untersuchten Cu/ZnO-Katalysatoren. ....	143
Tabelle 5-5: Löslichkeit von Zinkacetat und Oxalsäure in den untersuchten Lösemitteln in mol l <sup>-1</sup> ... 149	
Tabelle 5-6: Massenbilanz für die Zinkoxalat-Herstellung. Das Gewicht des Produktes nach dem jeweiligen Prozessschritt wird in Relation zur Masse des gesamten Ansatzes, des Zinkoxalat-Präkursors und dem Zinkoxid gestellt. ....	154
Tabelle 5-7: Unterschiede in der Synthese der Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel für die Katalysatoren <b>#5, #6, #7</b> und <b>#8</b> , sowie die theoretische Größe der Cu <sup>0</sup> -Nanopartikel und die gemessene Größe der kalzinierten Katalysatoren.....	169
Tabelle 5-8: Unterschiede in der Zusammensetzung der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#8, #11, #12</b> und <b>#13</b> sowie deren Größe und spezifische Oberfläche.....	172

Tabelle 5-9: Physikalische und katalytische Eigenschaften der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#5, #6, #7, #8, #11, #12, #13</b> und <b>#14</b> .....	176
Tabelle 5-10: Aktivität und Aktivitätsverlusten der Cu/ZnO-Katalysatoren <b>#3, #4</b> sowie des kommerziellen Katalysators <b>#R120</b> zu bestimmten Zeiten eines Langzeitexperiments.....	184
Tabelle 5-11: Preisgestaltung des entwickelten Cu/ZnO-Katalysators. ....	193

### 5.7.3. Formeln 5

Formel 5-1: Reaktionsgleichung der Methanolsynthese aus Kohlenmonoxid.....	124
Formel 5-2: Reaktionsgleichung der Methanolsynthese aus Kohlendioxid.....	124
Formel 5-3: Reaktionsgleichung der Wassergas-Shift-Reaktion. ....	124
Formel 5-4: Reaktionsgleichung zur Dimerisierung von Methanol.....	125
Formel 5-5: Reaktionsgleichung für höhere Alkohole.....	125
Formel 5-6: Reaktionsgleichung der Methanisierung von Kohlenmonoxid.....	125
Formel 5-7: Reaktionsgleichung der Methanisierung von Kohlendioxid. ....	125
Formel 5-8: Reaktionsgleichung des Boudouard-Gleichgewichts.....	125

### 5.7.4. Literatur 5

- [1] D. Sheldon, Methanol Production - A Technical History, Johnson Matthey Technology Review 61 (3) (2017) 172–182. <https://doi.org/10.1595/205651317X695622>.
- [2] C. Lormand, Industrial Production of Synthetic Methanol, Ind. Eng. Chem. 17 (4) (1925) 430–432. <https://doi.org/10.1021/ie50184a034>.
- [3] A.B. Basile, F. Dalena (Eds.), Methanol: Science and engineering, Elsevier, Amsterdam, 2018.
- [4] CORDIS, Catalytic Partial Oxidation of Bio Gas and Reforming of Pyrolysis Oil (Bio Oil) for an Autothermal Synthesis Gas Production and Conversion into Fuels | Projects | FP7-NMP | CORDIS | European Commission, 2019. <https://cordis.europa.eu/project/rcn/110962/factsheet/en> (accessed 6 February 2019).
- [5] Fraunhofer IMM, BIOGO. [https://www.biogo.eu/biogo\\_home.html](https://www.biogo.eu/biogo_home.html) (accessed 6 February 2019).
- [6] G.C. Chinchu, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, K.C. Waugh, Synthesis of Methanol, Applied Catalysis 36 (1988) 1–65. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80103-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80103-7).
- [7] R.M. Agny, C.G. Takoudis, Synthesis of methanol from carbon monoxide and hydrogen over a copper-zinc oxide-alumina catalyst, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24 (1) (1985) 50–55. <https://doi.org/10.1021/i300017a010>.
- [8] S.K. Wilkinson, L.G.A. van de Water, B. Miller, M.J.H. Simmons, E.H. Stitt, M.J. Watson, Understanding the generation of methanol synthesis and water gas shift activity over copper-based catalysts – A spatially resolved experimental kinetic study using steady and non-steady state operation under CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> feeds, Journal of Catalysis 337 (2016) 208–220. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.025>.

- [9] F. Dalena, A. Senatore, A. Marino, A. Gordano, M. Basile, A. Basile, Methanol Production and Applications: An Overview, in: A.B. Basile, F. Dalena (Eds.), Methanol: Science and engineering, Elsevier, Amsterdam, 2018, pp. 3–28.
- [10] F. Dalena, A. Senatore, M. Basile, S. Knani, A. Basile, A. Iulianelli, Advances in Methanol Production and Utilization, with Particular Emphasis toward Hydrogen Generation via Membrane Reactor Technology, *Membranes (Basel)* 8 (4) (2018). <https://doi.org/10.3390/membranes8040098>.
- [11] G.C. Chinchin, K.C. Waugh, D.A. Whan, The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts, *Applied Catalysis* 25 (1-2) (1986) 101–107. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81226-9](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81226-9).
- [12] J.C. Lavalley, J. Saussey, T. Raïs, Infrared study of the interaction between CO and H<sub>2</sub> on ZnO: Mechanism and sites of formation of formyl species, *Journal of Molecular Catalysis* 17 (2-3) (1982) 289–298. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(82\)85040-2](https://doi.org/10.1016/0304-5102(82)85040-2).
- [13] C. Tisseraud, C. Comminges, T. Belin, H. Ahouari, A. Soualah, Y. Pouilloux, A. Le Valant, The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> Part 2: Origin of the methanol and CO selectivities explained by experimental studies and a sphere contact quantification model in randomly packed binary mixtures on Cu–ZnO coprecipitate catalysts, *Journal of Catalysis* 330 (2015) 533–544. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.04.035>.
- [14] R. Burch, S.E. Golunski, M.S. Spencer, The role of copper and zinc oxide in methanol synthesis catalysts, *Faraday Trans.* 86 (15) (1990) 2683. <https://doi.org/10.1039/ft9908602683>.
- [15] A. Le Valant, C. Comminges, C. Tisseraud, C. Canaff, L. Pinard, Y. Pouilloux, The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO<sub>2</sub>, Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu+ZnO mechanical mixtures, *Journal of Catalysis* 324 (2015) 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.01.021>.
- [16] M.S. Spencer,  $\alpha$ -Brass formation in copper/zinc oxide catalysts, *Surface Science* 192 (2-3) (1987) 323–328. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)81127-5](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(87)81127-5).
- [17] M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, Deactivation of supported copper catalysts for methanol synthesis, *Catal Lett* 86 (1-3) (2003) 77–80.
- [18] J.A. Moulijn, A.E. van Diepen, F. Kapteijn, Catalyst deactivation: Is it predictable? *Applied Catalysis A: General* 212 (1-2) (2001) 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00842-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00842-5).
- [19] D. Waller, D. Stirling, F.S. Stone, M.S. Spencer, Copper–zinc oxide catalysts. Activity in relation to precursor structure and morphology, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 87 (0) (1989) 107–120. <https://doi.org/10.1039/DC9898700107>.
- [20] A.M. Pollard, M.S. Spencer, R.G. Thomas, P.A. Williams, J. Holt, J.R. Jennings, Georgeite and azurite as precursors in the preparation of co-precipitated copper/zinc oxide catalysts, *Applied Catalysis A: General* 85 (1) (1992) 1–11. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80125-V](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80125-V).
- [21] T. Fujitani and J. Nakamura, The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity, *Catalysis Letters* (56) (1998) 119–124.
- [22] M.S. Spencer, The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water-gas shift reaction, *Topics in Catalysis* 8 (3/4) (1999) 259–266. <https://doi.org/10.1023/A:1019181715731>.
- [23] M. Behrens, Meso- and nano-structuring of industrial Cu/ZnO/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) catalysts, *Journal of Catalysis* 267 (1) (2009) 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.009>.
- [24] Stefan Kißner, Malte Behrens, Robert Schlögl, Preparation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts applying continuous precipitation, Weimar, 2009.

- [25] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, Relations between synthesis and microstructural properties of copper/zinc hydroxycarbonates, *Chemistry* 9 (9) (2003) 2039–2052. <https://doi.org/10.1002/chem.200204122>.
- [26] M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy, I. Kassatkine, J. Urban, H. Wilmes, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, Continuous coprecipitation of catalysts in a micromixer: nanostructured Cu/ZnO composite for the synthesis of methanol, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 42 (32) (2003) 3815–3817. <https://doi.org/10.1002/anie.200250709>.
- [27] T. Illg, V. Hessel, *Micoreactors*, Encyclopedia of Life Support Systems (2009).
- [28] A. Abou-Hassan, O. Sandre, V. Cabuil, *Microfluidics in inorganic chemistry*, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 49 (36) (2010) 6268–6286. <https://doi.org/10.1002/anie.200904285>.
- [29] Deng Jingfa, Sun Qi, Zhang Yulong, Chen Songying, Wu Dong, A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>: comparison of various preparation methods, *Applied Catalysis A: General* (139) (1996) 75–85.
- [30] Yulong Zhang, Qi Sun, Jingfa Deng, Dong Wu, Songying Chen, A high activity Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis: Preparation and catalytic properties, *Applied Catalysis A: General* (158) (1997) 105–120.
- [31] R. Sh. Mikhail, N. M. Guindy and I. T. Ali, Thermal Decomposition of Zinc Oxalate Dihydrate: Kinetics of Dehydration and Pyrolysis in Various Atmospheres, *J. appl. Chem. Biotechnol.* (24) (1974) 583–594.
- [32] S. Preethi, A. Anitha, M. Arulmozhi, A Comparative Analysis of the Properties of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal and Sol-Gel Methods, *Indian Journal of Science and Technology* 9 (40) (2016). <https://doi.org/10.17485/ijst/2016/v9i40/92696>.
- [33] G.M. Duffy, S.C. Pillai, D.E. McCormack, The effect of the rate of precursor production on the purity and aggregation morphology of nanoparticulate zinc oxide, *J. Mater. Chem.* 17 (2) (2007) 181–184. <https://doi.org/10.1039/B610947K>.
- [34] Yan Ma, Qi Sun, Dong Wu, Wen-Hao Fan, Jing-Fa Deng, A gel-oxalate co-precipitation process for preparation of Cu/ZnO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultra<sup>®</sup>ne catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>: (II) effect of various calcination conditions, *Applied Catalysis A: General* (177) (1999) 177–184.
- [35] Y.-G. Lin, Y.-K. Hsu, S.-Y. Chen, Y.-K. Lin, L.-C. Chen, K.-H. Chen, Nanostructured zinc oxide nanorods with copper nanoparticles as a microreformation catalyst, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 48 (41) (2009) 7586–7590. <https://doi.org/10.1002/anie.200902907>.
- [36] O.K. Ranasingha, C. Wang, P.R. Ohodnicki, J.W. Lekse, J.P. Lewis, C. Matranga, Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of Au–ZnO nanopyramids, *J. Mater. Chem. A* 3 (29) (2015) 15141–15147. <https://doi.org/10.1039/C5TA01344E>.
- [37] K. Flomin, I. Jen-La Plante, B. Moshofsky, M. Diab, T. Mokari, Selective growth of metal particles on ZnO nanopyramids via a one-pot synthesis, *Nanoscale* 6 (3) (2014) 1335–1339. <https://doi.org/10.1039/c3nr05661a>.
- [38] M.K. Schröter, L. Khodeir, van den Berg, Maurits W E, T. Hikov, M. Cokoja, S. Miao, W. Grünert, M. Muhler, R.A. Fischer, A colloidal ZnO/Cu nanocatalyst for methanol synthesis, *Chem. Commun. (Camb)* (23) (2006) 2498–2500. <https://doi.org/10.1039/b602261h>.
- [39] S. Vukojević, O. Trapp, J.-D. Grunwaldt, C. Kiener, F. Schüth, Quasi-homogeneous methanol synthesis over highly active copper nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 44 (48) (2005) 7978–7981. <https://doi.org/10.1002/anie.200503169>.
- [40] S. Schimpf, A. Rittermeier, X. Zhang, Z.-A. Li, M. Spasova, van den Berg, Mauritz W. E., M. Farle, Y. Wang, R.A. Fischer, M. Muhler, Stearate-Based Cu Colloids in Methanol Synthesis: Structural

- Changes Driven by Strong Metal-Support Interactions, *ChemCatChem* 2 (2) (2010) 214–222. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900252>.
- [41] M.A. Sliem, T. Hikov, Z.-A. Li, M. Spasova, M. Farle, D.A. Schmidt, M. Havenith-Newen, R.A. Fischer, Interfacial Cu/ZnO contact by selective photodeposition of copper onto the surface of small ZnO nanoparticles in non-aqueous colloidal solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (33) (2010) 9858. <https://doi.org/10.1039/c003861j>.
- [42] S. Wang, Copper colloid-based catalysts for methanol synthesis. Dissertation, Bochum, 2012.
- [43] N.J. Brown, J. Weiner, K. Hellgardt, M.S.P. Shaffer, C.K. Williams, Phosphinate stabilised ZnO and Cu colloidal nanocatalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol, *Chem. Commun. (Camb)* 49 (94) (2013) 11074–11076. <https://doi.org/10.1039/c3cc46203j>.
- [44] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review, *Materials (Basel)* 7 (4) (2014) 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [45] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, A. Krysztafkiewicz, OBTAINING ZINC OXIDE FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF KOH AND Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, *Physicochem. Probl. Miner. Process.* (44) (2010) 93–102.
- [46] F. Giovannelli, A. Ngo Ndimba, P. Diaz-Chao, M. Motelica-Heino, P.I. Raynal, C. Autret, F. Delorme, Synthesis of Al doped ZnO nanoparticles by aqueous coprecipitation, *Powder Technology* 262 (2014) 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.04.065>.
- [47] S. Boruah, S. Mustafiza, D. Saikia, H. Saikia, P. Saikia, M. Baruah, Synthesis of ZnO Nanoparticles from Zinc Formate and their Optical Properties, *ACSJ* 11 (4) (2016) 1–10. <https://doi.org/10.9734/ACSJ/2016/22660>.
- [48] A. Aimable, M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, P. Bowen, Polymer-assisted precipitation of ZnO nanoparticles with narrow particle size distribution, *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2) (2010) 591–598. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.010>.
- [49] L. Ni, L. Wang, B. Shao, Y. Wang, W. Zhang, Y. Jiang, Synthesis of Flower-like Zinc Oxalate Microspheres in Ether-water Bilayer Refluxing Systems and Their Conversion to Zinc Oxide Microspheres, *Journal of Materials Science & Technology* 27 (6) (2011) 563–569. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60109-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60109-6).
- [50] L. Yang, G. Wang, C. Tang, H. Wang, L. Zhang, Synthesis and photoluminescence of corn-like ZnO nanostructures under solvothermal-assisted heat treatment, *Chemical Physics Letters* 409 (4-6) (2005) 337–341. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.05.015>.
- [51] S. Ashtaputre, S. Marathe, S. Kulkarni, Doughnut-shaped zinc oxide particles, *J Mater Sci* 42 (24) (2007) 9990–9994. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2057-0>.
- [52] W.S. Chiu, P.S. Khiew, D. Isa, M. Cloke, S. Radiman, R. Abd-Shukor, M.H. Abdullah, N.M. Huang, Synthesis of two-dimensional ZnO nanopellets by pyrolysis of zinc oleate, *Chemical Engineering Journal* 142 (3) (2008) 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.04.034>.
- [53] M.M. Demir, R. Muñoz-Espí, I. Lieberwirth, G. Wegner, Precipitation of monodisperse ZnO nanocrystals via acid-catalyzed esterification of zinc acetate, *J. Mater. Chem.* 16 (28) (2006) 2940–2947. <https://doi.org/10.1039/B601451H>.
- [54] J. Joo, S.G. Kwon, J.H. Yu, T. Hyeon, Synthesis of ZnO Nanocrystals with Cone, Hexagonal Cone, and Rod Shapes via Non-Hydrolytic Ester Elimination Sol–Gel Reactions, *Adv. Mater.* 17 (15) (2005) 1873–1877. <https://doi.org/10.1002/adma.200402109>.
- [55] Detlef W. Bahnemann, Claudius Kormann, and Michael R. Hoffmann, Preparation and Characterization of Quantum Size Zinc Oxide: A Detailed Spectroscopic Study, *J. Phys. Chem.* (91) (1987) 3789–3798.

- [56] M. Haase, H. Weller, A. Henglein, Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 23. Electron storage on zinc oxide particles and size quantization, *J. Phys. Chem.* 92 (2) (1988) 482–487. <https://doi.org/10.1021/j100313a047>.
- [57] S. Mahamuni, B.S. Bendre, V.J. Leppert, C.A. Smith, D. Cooke, S.H. Risbud, H.W.H. Lee, ZnO nanoparticles embedded in polymeric matrices, *NanoStructured Materials* 7 (6) (1996) 659–666. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(96\)00043-8](https://doi.org/10.1016/0965-9773(96)00043-8).
- [58] L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G.K.L. Wong, Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties, *Appl. Phys. Lett.* 76 (20) (2000) 2901–2903. <https://doi.org/10.1063/1.126511>.
- [59] S. Baruah, C. Thanachayanont, J. Dutta, Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers, *Science and Technology of Advanced Materials* 9 (2) (2008) 25009. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/2/025009>.
- [60] Lubomir Spanhel, Marc A. Anderson, Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids, *J. Am. Chem. Soc.* (113) (1991) 2826–2833.
- [61] A. Khorsand Zak, Razali, Abd Majid, Wan Haliza Binti, M. Darroudi, Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles, *IJN* (2011) 1399. <https://doi.org/10.2147/IJN.S19693>.
- [62] A. Schejcn, M. Frégnaux, J.-M. Commenge, L. Balan, L. Falk, R. Schneider, Size-controlled synthesis of ZnO quantum dots in microreactors, *Nanotechnology* 25 (14) (2014) 145606. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/14/145606>.
- [63] R. Razali, A.K. Zak, W.A.H. Majid, M. Darroudi, Solvothermal synthesis of microsphere ZnO nanostructures in DEA media, *Ceramics International* 37 (8) (2011) 3657–3663. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.06.026>.
- [64] W. Yang, H. Yang, W. Ding, B. Zhang, Le Zhang, L. Wang, M. Yu, Q. Zhang, High quantum yield ZnO quantum dots synthesizing via an ultrasonication microreactor method, *Ultrason. Sonochem.* 33 (2016) 106–117. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.020>.
- [65] M. Moalin, *Nanoparticles in Flow*, Amsterdam, 2016.
- [66] H. Benhebal, M. Chaib, T. Salmon, J. Geens, A. Leonard, S.D. Lambert, M. Crine, B. Heinrichs, Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol–gel process, *Alexandria Engineering Journal* 52 (3) (2013) 517–523. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2013.04.005>.
- [67] M. Li, Hari-Bala, X. Lv, X. Ma, F. Sun, L. Tang, Z. Wang, Direct synthesis of monodispersed ZnO nanoparticles in an aqueous solution, *Materials Letters* 61 (3) (2007) 690–693. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.05.043>.
- [68] Robina Shahid, Hesham M.A. Soliman, Marwa Fathy and Mamoun Muhammed, Novel low temperature route for large scale synthesis of ZnO quantum dots, *International Journal of Sciences* (1) (2012) 153–161.
- [69] Claudia Pacholski, Andreas Kornowski und Horst Weller, Selbstorganisation von ZnO: von Nanopartikeln zu Nanostäbchen Wir danken Philips Analytical und J. Kolny für die XRD-Messungen., *Angew. Chem. Int. Ed.* (114) (2012) 1234–1237.
- [70] N.A. Lange, J.G. Speight, *Lange's handbook of chemistry*, 16th ed., McGraw-Hill Education, New York, 2013.
- [71] R. Sh. Mikhail, N. M. Guindy and I. T. Ali, Thermal decomposition of zinc oxalate dihydrate: Kinetics of dehydration and pyrolysis in various atmospheres, *J. appl. Chem. Biotechnol.* (24) (1974) 583–594.

- [72] G.F. Hüttig, Über die Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren, *Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie* (18) (1924).
- [73] G. Tammann, Die Temperatur des Beginns innerer Diffusion in Kristallen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 157 (1) (1926) 321–325. <https://doi.org/10.1002/zaac.19261570123>.
- [74] G. Tammann, A. Sworykin, Zur Bestimmung der Temperatur des Zusammenbackens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 176 (1) (1928) 46–48. <https://doi.org/10.1002/zaac.19281760104>.
- [75] G.F. Hüttig, Fundamental Problems of Sintering Processes, *The Physics of Powder Metallurgy* (1951) 1–27.
- [76] J.W. Zubrick, *The organic chem lab survival manual: A student's guide to techniques*, 2016.
- [77] X.-R. Zhang, L.-C. Wang, C.-Z. Yao, Y. Cao, W.-L. Dai, H.-Y. He, K.-N. Fan, A highly efficient Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst via gel-coprecipitation of oxalate precursors for low-temperature steam reforming of methanol, *Catal Lett* 102 (3-4) (2005) 183–190. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-5853-7>.
- [78] C. YAO, L. WANG, Y. LIU, G. WU, Y. CAO, W. DAI, H. HE, K. FAN, Effect of preparation method on the hydrogen production from methanol steam reforming over binary Cu/ZrO catalysts, *Applied Catalysis A: General* 297 (2) (2006) 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.09.002>.
- [79] G. Simson, E. Prasetyo, S. Reiner, O. Hinrichsen, Continuous precipitation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis in microstructured reactors with alternative precipitating agents, *Applied Catalysis A: General* 450 (2013) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.040>.
- [80] Stefan Zander, *Preparation and Characterization of Cu/ZnO Catalysts for Methanol Synthesis*. Dissertation, Berlin, 2013.
- [81] P.J. Smith, S.A. Kondrat, P.A. Chater, B.R. Yeo, G.M. Shaw, L. Lu, J.K. Bartley, S.H. Taylor, M.S. Spencer, C.J. Kiely, G.J. Kelly, C.W. Park, G.J. Hutchings, A new class of Cu/ZnO catalysts derived from zincian georgeite precursors prepared by co-precipitation, *Chem. Sci.* 8 (3) (2017) 2436–2447. <https://doi.org/10.1039/c6sc04130b>.
- [82] Lai, Guo, Petrova, Ramanath, Allen, Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1) (1996) 99–102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.99>.
- [83] G.L. Allen, R.A. Bayles, W.W. Gile, W.A. Jesser, Small particle melting of pure metals, *Thin Solid Films* 144 (2) (1986) 297–308. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90422-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90422-0).
- [84] S.A. Kondrat, P.J. Smith, J.H. Carter, J.S. Hayward, G.J. Pudge, G. Shaw, M.S. Spencer, J.K. Bartley, S.H. Taylor, G.J. Hutchings, The effect of sodium species on methanol synthesis and water-gas shift Cu/ZnO catalysts: Utilising high purity zincian georgeite, *Faraday Discuss.* 197 (2017) 287–307. <https://doi.org/10.1039/c6fd00202a>.
- [85] K.-W. Jun, W.-J. Shen, K.S. Rama Rao, K.-W. Lee, Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Applied Catalysis A: General* 174 (1-2) (1998) 231–238. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00195-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00195-1).
- [86] M. Kurtz, N. Bauer, C. Büscher, H. Wilmer, O. Hinrichsen, R. Becker, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, R.A. Fischer, M. Muhler, New Synthetic Routes to More Active Cu/ZnO Catalysts Used for Methanol Synthesis, *Catalysis Letters* 92 (1/2) (2004) 49–52. <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000011085.88267.a6>.
- [87] H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, The interaction of hydrogen with alumina-supported copper catalysts: A temperature-programmed adsorption/temperature-programmed desorption/isotopic exchange reaction study, *Journal of Catalysis* 215 (2) (2003) 188–198. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00003-4).



## 6 CADMIUMSELENID QUANTUM DOTS

### 6.1 Einleitung

Nanopartikel werden als Material immer dann interessant, wenn sich durch ihre geringe Größe die physikalischen Eigenschaften gegenüber dem Grundmaterial ändern. Im Besonderen ist dies dann der Fall, wenn sich durch die Reduzierung des Partikelvolumens Einflüsse auf Quanteneffekte ergeben. Ein prominentes Beispiel für solche Partikel stellen sogenannte Quantum Dots dar (zu Deutsch gelegentlich als Quantenpunkte bezeichnet). Dabei handelt es sich um Halbleiternanokristalle, deren elektronischen und vor allem optischen Eigenschaften mit der Größe skalieren. Dies gilt nicht nur für die Lichtabsorption der Partikel, sondern auch für deren Emission, wodurch Quantum Dots als gezielt einstellbare Lichtquelle für optische Anwendungen interessant werden.

Die Zustände der Elektronen in solchen Halbleitern werden klassischerweise durch das Bändermodell beschrieben. [1] Die Elektronen befinden sich im nicht-angeregten Grundzustand im Valenzband. Dieses ergibt sich durch die Summe der möglichen Zustände im höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) der im Kristall vorhandenen Moleküle. Innerhalb dieses Bandes können die Elektronen durch die Vielzahl der Moleküle ein Kontinuum an Zuständen einnehmen. Sie sind im Valenzband jedoch gebunden und können sich nicht frei im Festkörper bewegen.

Erst durch ein Anheben in das Leiterband ist eine freie Bewegung der Elektronen und damit ein Leiten von Strom für die Halbleiter möglich. Damit die Elektronen in das Leiterband angehoben werden können, ist eine Anregung notwendig, bei der die Bandlücke überwunden wird. Die Bandlücke stellt einen Bereich dar, in dem keine Orbitale vorhanden sind, es daher keine energetischen Zustände gibt. Für Halbleiter beträgt die Energiedifferenz dieser Bandlücke typischer Weise 0,1 – 4 eV und ist materialspezifisch. Um diese überwinden zu können, reicht die thermische Energie bei typischen Arbeitstemperaturen nicht aus. Jedoch kann die Bandlücke durch die Absorption von Photonen ausreichend großer Energie  $E_p$  überwunden werden. Licht geringerer Energie, also längerer Wellenlänge, wird nicht absorbiert. Daher sind Halbleiter für Licht mit  $E_p < E_g$  durchsichtig.

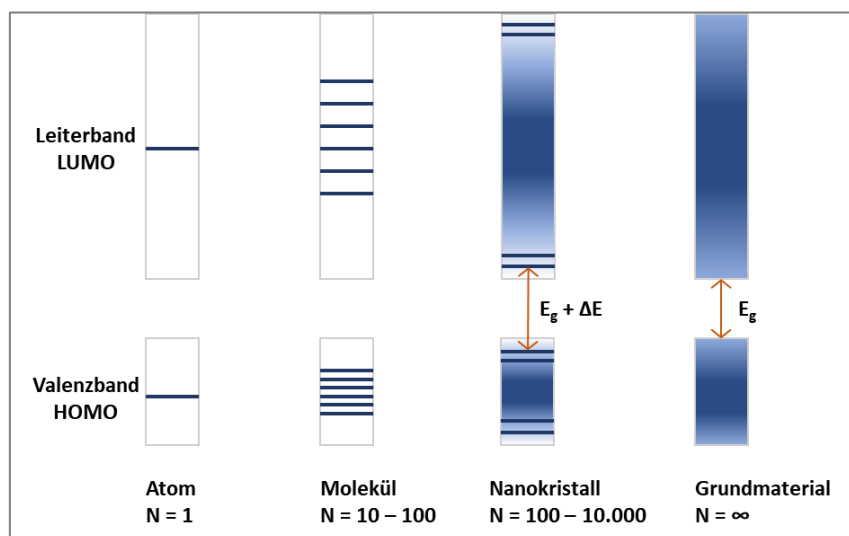


Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der energetischen Verteilung im Bändermodell eines Halbleiters in Abhängigkeit der Teilchenzahl.

Wird nun ein solcher Halbleiterkristall räumlich eingeschränkt, beeinflusst dies auch das Kontinuum der Zustände im Valenz- und Leiterband. Mit abnehmender Größe nimmt auch die Anzahl  $N$  der Atome

ab und die Energieniveaus werden zunehmend diskretisiert, wie dies auch bei Molekülen der Fall ist. Dadurch kommt es dazu, dass an den Rändern der Bandlücken Niveaus unzugänglich werden, es kommt zu einer Verbreiterung der Bandlücke um  $\Delta E$ . Je kleiner die Partikel werden, desto stärker werden die zugänglichen Energieniveaus diskretisiert und desto größer wird  $\Delta E$  und somit die netto Bandlücke. Dadurch verändern sich auch die absorbierbaren Wellenlängen und somit die optischen Eigenschaften des Materials. Die zunehmende Diskretisierung der Energieniveaus durch die Reduktion der Partikelgröße und die Abhängigkeit der Bandlücke von dieser werden auch als Größenquantisierungseffekt bezeichnet.

Die Veränderung der optischen Eigenschaften durch die Verringerung der Partikelgröße lässt sich für Nanopartikel in etwa dann beobachten, wenn der Durchmesser der Partikel die De-Broglie-Wellenlänge des Elektrons unterschreitet. Dies ist ab etwa 7,6 nm der Fall und bewirkt, dass das Elektron in dem Potenzialtopf des Partikels lokalisiert wird. Dadurch wird klar, dass die Erforschung von Quantum Dots erst mit der Entwicklung der Nanotechnologie möglich wurde.

*Formel 6-1: Berechnung der De-Broglie-Wellenlänge für ein Elektron  $\lambda_e$  in Abhängigkeit des Planck'schen Wirkungsquantums  $h$ , der reduzierten Masse des Elektrons  $m_e^*$  und dessen Energie bei Raumtemperatur  $E$ .*

$$\lambda_{e^-} = \frac{h}{\sqrt{2 m_e^* \cdot E}}$$

Durch die Energiezufuhr, z.B. durch die Absorption von Licht, kommt es neben dem Anregen eines Elektrons in das Leitungsband auch zum Zurückbleiben einer Elektronenfehlstelle im Valenzband. Ein solches gebundenes Elektronen-Loch-Paar wird Exziton genannt. Daher wird der energieärmste, markante Peak im Absorptionsspektrum von Quantum Dots auch Exzitonpeak genannt. Für Quantum Dots lässt sich dabei häufig ein empirischer Zusammenhang zwischen der Exzitonwellenlänge und dem Partikeldurchmesser finden. Dies ist in Formel 6-2 exemplarisch für CdSe aufgeführt.

*Formel 6-2: Empirischer Zusammenhang des Partikeldurchmessers  $D$  von CdSe Quantum Dots mit der Wellenlänge des Exzitonpeaks  $\lambda_{abs}$  nach Reiss et. al. [2]*

$$D = 1,6122 \cdot 10^{-9} \cdot \lambda_{abs}^4 - 2,6575 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda_{abs}^3 + 1,6242 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda_{abs}^2 - 4,277 \cdot 10^{-1} \cdot \lambda_{abs} + 41,57 \text{ nm}$$

*Formel 6-3: Empirischer Zusammenhang des Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  mit dem Partikeldurchmesser  $D$  von CdSe Quantum Dots nach Reiss et. al. [2]*

$$\varepsilon = 5857 \cdot D^{2,65}$$

Besonders interessant wird es, wenn es zur Rekombination von Elektron und Elektronendefektstelle kommt. Dann kann die Exzitonenergie wieder freigesetzt werden, es kommt dabei zur Photonenemission, also zu Fluoreszenz. Jedoch ist die Fluoreszenzenergie dabei typischerweise geringer als die ursprünglich absorbierte Energie. Diese als Stokes-Verschiebung bezeichnete Rotverschiebung liegt darin begründet, dass es neben der Aussendung eines Photons auch zu strahlungsfreien Relaxationen kommen kann. Diese größenabhängige Fluoreszenz ist besonders für optische Alltagsanwendungen interessant, da sich mit der Größe der Quantum Dots nicht nur deren Bandlücke, sondern eben auch die Fluoreszenzfarbe einstellen lässt.

Das gezielte Erzeugen der Fluoreszenzwellenlänge ist besonders im sichtbaren Bereich interessant, da sich hier die wahrnehmbare Leuchtfarbe der Partikel einstellen lässt. Damit die Fluoreszenz im sichtbaren Bereich liegt, sollte die Bandlückenenergie ebenfalls in der Größenordnung des sichtbaren Lichts liegen. Diese beträgt nach Planck etwa 3,1 eV für blaues Licht mit 400 nm und 1,8 eV für rotes Licht mit 700 nm. Um ein möglichst großes Spektrum des sichtbaren Lichts mit einem einzigen Material

## Cadmiumselenid Quantum Dots

abdecken zu können, sollte dieses eine Bandlücke von etwas kleiner als 1,8 eV aufweisen. Dies ist für einige II-VI- und III-V-Verbindungshalbleiter der Fall. Typische als Quantum Dot untersuchte Halbleitermaterialien sind CdSe, CdTe, InP und GaAs, die alle die formulierte Bedingung erfüllen. Mit anderen Materialien wie ZnO, ZnS, ZnSe oder CdS lassen sich zwar auch Quantum Dots erzeugen, diese decken jedoch maximal den blauen Bereich des sichtbaren Lichts ab. Manna et. al. geben in ihrem Review eine gute Übersicht über den abgedeckten Spektralbereich von Quantum Dots verschiedener Materialien, diese ist in Abbildung 6-2 wiedergegeben. [3]

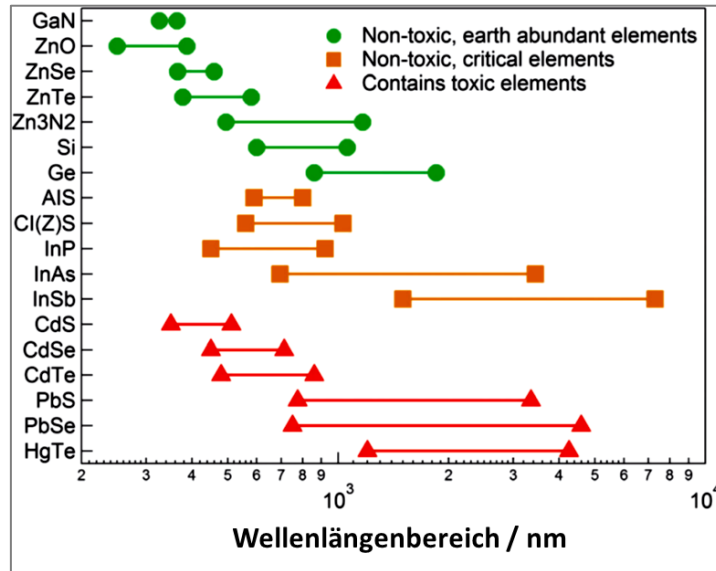


Abbildung 6-2: Zugängliche Emissionswellenlänge für Quantum Dots verschiedener Halbleitermaterialien. [3]

Durch die gezielt einstellbare Fluoreszenzfarbe der Quantum Dots finden sie in Feldern Anwendung, in denen das Unterscheiden von Farben eine wichtige Rolle spielt. Bereits eine große Verbreitung haben Quantum Dots als Tracer in der Medizin gefunden. [4,5] Durch die geringe Größe im nm-Bereich und durch Oberflächenfunktionalisierung können sie in Zellen als Farbmittel für die Fluoreszenzmikroskopie und die Durchflusszytometrie eingesetzt werden. [6–8] Auch eine Kopplung an DNA zur Bildung eines Nanosensors ist möglich. [9] Als Tracer können Quantum Dots sowohl in vitro als auch mit Einschränkungen in vivo eingesetzt werden. [10]

Neben den biomedizinischen Anwendungen gibt es auch einige technische Felder, in denen die Leuchteigenschaften der Quantum Dots Fortschritte ermöglichen. Darunter fallen eine photokatalytische Nutzung, Photonendetektoren, die Erweiterung des genutzten Spektrums von Solarzellen, der mögliche Einsatz als Ein-Elektron-Transistor oder die Verwendung als Qubit in Quantencomputern. [11–13] Das Gebiet in dem Quantum Dots heute schon am stärksten verbreitet sind, ist die LED- und Displaytechnologie. Hier werden Quantum Dots eingesetzt, um noch brillantere Farben zu erzeugen. Dies ist deshalb möglich, weil mit Quantum Dots der Gamut von LEDs, also deren darstellbarer Farbraum, noch vergrößert werden kann.

Der Farbraum, den das menschliche Auge wahrnehmen kann, wird mit dem CIE-Diagramm beschrieben. Heutige Displays stellen Farben auf Bildschirmen durch den Kombinierten Einsatz von roten, blauen und grünen LEDs dar. Diese können jedoch nur einen bestimmten Teil des CIE-Farbraums abdecken. Damit es möglich ist mit der Fluoreszenz von Quantum Dots einen noch größeren Bereich abzudecken, müssen scharfe Emissionspeaks einer Wellenlänge erzielt werden. Dies bedeutet, dass die Halbwertbreite (FWHM) des Fluoreszenzpeaks minimiert werden muss. Die Verbreiterung des Fluoreszenzpeaks kommt durch Inhomogenitäten des Partikelkollektives zustande. Dabei kann es

Abweichungen in der Kristallstruktur handeln, also Fehlstellen oder Lücken, vor allem an der Oberfläche der Partikel. Doch die Verteilung der Elemente im Kristall kann lokale Inhomogenitäten aufweisen, die zu einer Varianz der Bandlücke führen. Bei der Betrachtung einer Probe spielt zudem auch immer deren Größenverteilung eine wichtige Rolle. Je enger die Größenverteilung, desto schmaler kann auch die FWHM ausfallen. Die minimale Halbwertsbreite für CdSe Quantum Dots liegt etwa bei 20 nm. Dies kann schon während der Synthese der Quantum Dots beeinflusst werden. [14,15]

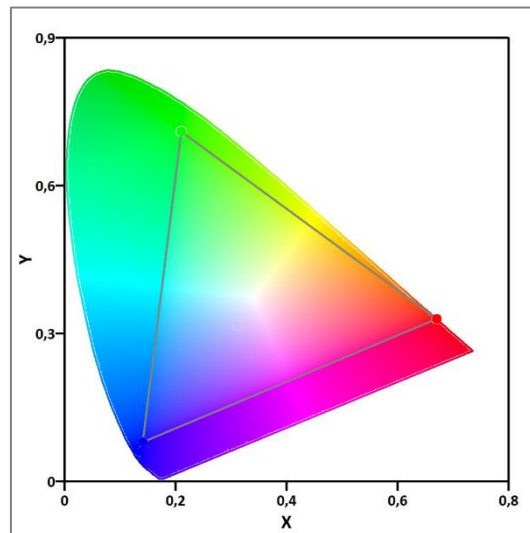


Abbildung 6-3: CIE-Normfarbtafel mit eingezeichnetem Gamut des NTSC-RGB-Farbraums.

In den meisten Veröffentlichungen werden kolloidale Quantum Dots nasschemisch durch die thermolytische Zersetzung metallorganischer Präkursoren erzeugt. Die am häufigsten untersuchten Verbindungshalbleiter bestehen dabei aus zwei Elementen. Diese werden getrennt voneinander in eine organisch lösliche Form überführt. Die finale Synthese findet bei Temperaturen von 200 °C bis 400 °C statt. Kritischer Parameter für die resultierende Größe der Partikel ist dabei nicht nur die Reaktionstemperatur, sondern auch die Reaktionsdauer.

Um nun Quantum Dots mit möglichst enger Größenverteilung zu erzeugen ist es, wie bei anderen Nanopartikelsynthesen, sinnvoll Nukleation und Wachstum voneinander zu trennen. Die Keimbildung sollte dabei bei einer höheren Temperatur stattfinden und diese für das anschließende Wachstum verringert werden, um die Bildung weiterer Keime zu unterbinden. Gleichzeitig muss gewährleistet werden, dass es zu einer ausreichenden Homogenisierung der beiden Edukte für die Verbindungshalbleiter kommt, um Konzentrationsgradienten im Reaktionsmedium und Fehlstellen in den Nanokristallen zu vermeiden. Wegen der hohen Temperatur der Synthese stellt es sich als herausfordernd dar, sowohl eine gute Durchmischung als auch einer kurzzeitigen Erhitzung gerecht zu werden. In klassischen Laborversuchen haben sich für die Synthese von Quantum Dots daher zwei Herangehensweisen etabliert.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

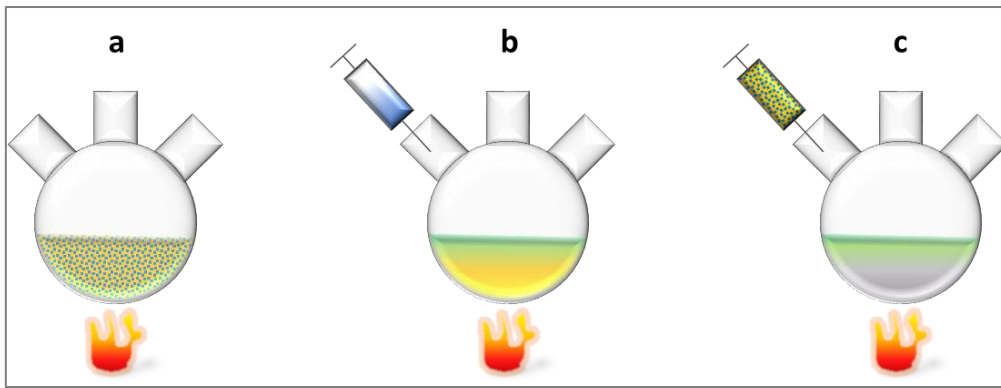


Abbildung 6-4: Schematische Darstellung der möglichen Verfahren zur Synthese von Quantum Dots im Batch. a) Heat-Up; b) Hot-Injection; c) Mixed Hot-Injection.

Beim Heat-Up Ansatz werden die beiden Edukte gemeinsam gelöst und dann schnell auf die Reaktionstemperatur erhitzt. [16,17] Meist wird eine Temperaturspitze angefahren und anschließend die Temperatur wieder abgesenkt. Durch die frühzeitige Mischung ist eine vollständige Homogenität gewährleistet. Unbestimmt bleibt bei dieser Methode jedoch der genaue Zeitpunkt der startenden Nukleation. Diese kann je nach Qualität der Edukte und genauen Konzentration bei einer niedrigeren oder höheren Temperatur starten und muss daher genau beobachtet werden, um die Reaktionsdauer und somit die ungefähre Partikelgröße bestimmen zu können. Bei gleicher Präkursorlösung, gleichem Equipment und Ablauf lassen sich dennoch Partikelgrößen und Emissionswellenlängen gut reproduzieren. Eine Herausforderung stellen jedoch ein Scale-Up oder der Transfer in ein anderes System dar, da sich die Wärmeübertragung und damit die Dauer bis zur Keimbildung nur schwer übertragen lassen. Dies bedeutet, dass für jedes System eine eigene Abhängigkeit der Partikelgröße von den Reaktionsbedingungen bestimmt werden muss.

Bei der Hot-Injection Methode wird nur eine der beiden Komponenten auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Sobald diese erreicht ist, wird die zweite Komponente zügig injiziert. [18] Dadurch kommt es zu einem Temperaturabfall, der die Reaktionstemperatur auf ein neues Niveau absenkt. Dadurch, dass bei der Injektion die gewünschte Reaktionstemperatur bereits erreicht ist, ist damit auch der Beginn der Nukleation festgelegt. Daher ist die Bestimmung der Reaktionsdauer eindeutiger möglich, als dies bei der Heat-Up Methode der Fall ist. Jedoch ist die Reaktionslösung durch die Injektion kurzzeitig nicht vollständig homogen durchmischt, es kommt also zu lokalen Überschüssen einer Komponente. Dies ist auch die Schwierigkeit bei einem Transfer oder Up-Scale. Es muss gewährleistet werden, dass die Reaktionslösung ausreichend gut durchmischt wird, um das Gemisch schnell zu homogenisieren. Dies ist vor allem bei großen Volumen eine Herausforderung. Auch ist es bei großen Volumen zunehmend schwerer diese rapid zu injizieren.

Ebenfalls üblich ist ein kombiniertes Verfahren, bei dem die beiden Komponenten zunächst kalt gemischt werden und anschließend in ein Lösemittel mit Reaktionstemperatur injiziert werden. [19–21] Dadurch ist es gewährleistet, dass die beiden Komponenten während der Nukleation ausreichend homogenisiert sind. Dennoch kann es während der Injektion zu Konzentrationsunterschieden kommen, was die Wachstumsgeschwindigkeit beeinflusst.

Wegen der hohen Reaktionstemperaturen werden als Lösemittel meist langkettige, hochsiedende Öle verwendet. Häufig kommt 1-Octadecen (ODE) zum Einsatz. Doch auch die Verwendung von Wärmeleitflüssigkeiten wurde erfolgreich untersucht. [22] Neben diesen eher schlichten Verbindungen wird auch geschmolzenes Trioctylphosphinoxid (TOPO) als Reaktionsmedium verwendet.

TOPO dient nicht nur als Reaktionsmedium, sondern gleichzeitig als eines der Tenside, die für die Stabilisierung von Quantum Dots verwendet werden, um die einzelnen Partikel zu separieren und die Oberfläche abzudecken. Eingesetzt werden vor allem Phosphane, Phosphonsäuren, primäre Amine, Carbonsäuren, Alkohole oder Thiole. Die Struktur einiger der verwendeten Stabilisatoren ist in Abbildung 6-5 dargestellt. Die häufigsten bei der Quantum Dot verwendeten Tenside sind Trioctylphosphinoxid (TOPO), Trioctylphosphin (TOP), Hexylphosphonsäure (HPA), Octadecylphosphonsäure (ODPA), Octanthiol (OT), Octadecylamin (ODAm), Oleylamin (OIAm) oder Ölsäure (OIAc).

Die letztgenannte Ölsäure wird während der Synthese von CdSe Quantum Dots auch verwendet, um den Cd-Präkursor herzustellen. Dadurch kann dieses Element in ein Salz überführt werden, welches sich auch in stark unpolaren Lösemitteln lösen lässt. Gleichzeitig ist die Bereitstellung eines Tensids direkt nach der Keimbildung gewährleistet.

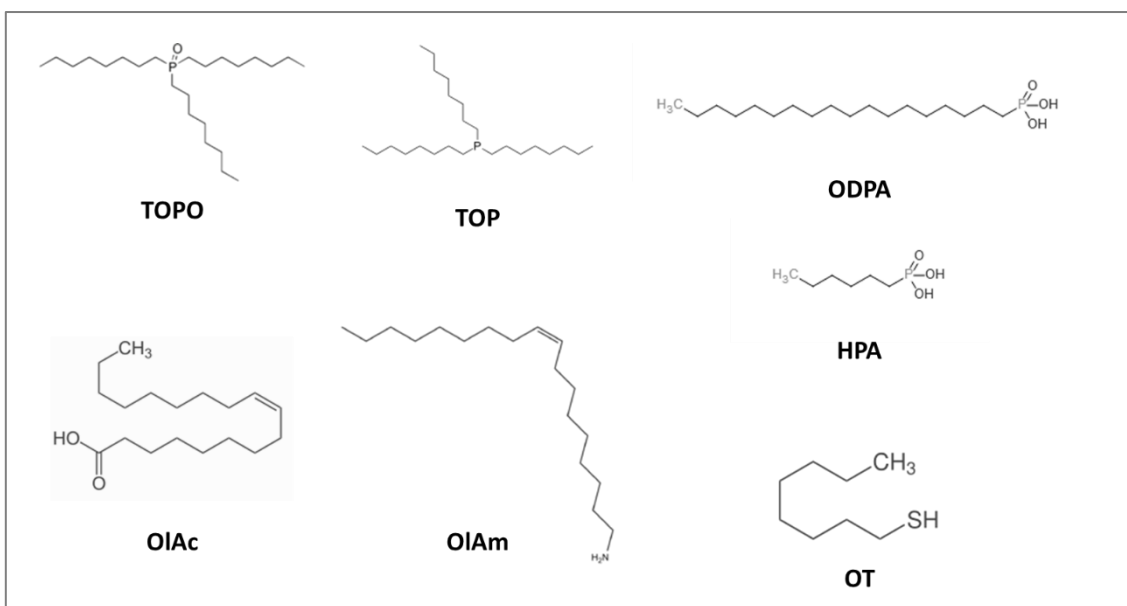


Abbildung 6-5: Struktur einiger Tenside die zur Stabilisation während der Quantum Dot Synthese eingesetzt werden.

Die Wahl des Tensids und des Präkursormaterials hat jedoch nicht nur einen Einfluss auf die Stabilisierung der Partikel. Sie haben auch einen Einfluss auf die Oberflächenbelegung und können Defektstellen ausgleichen. Dadurch lässt sich die Quantenausbeute der Partikel erhöhen. Auch das Wachstum und die Kristallstruktur wird direkt davon beeinflusst. [20] CdSe Quantum Dots können in zwei Kristallstrukturen hergestellt werden. Entweder in der kubischen Zinkblende-Struktur oder in der hexagonalen Wurtzit-Struktur. Für die Ausbildung von Stäbchen oder anderen ausgefallenen Partikelformen, ist die anisotrope Ausgangsstruktur von Wurtzit notwendig. Diese kann dadurch erreicht werden, dass während der Synthese Tenside verwendet werden, die unterschiedlich stark an die verschiedenen Kristallfacetten binden und so die Wachstumsgeschwindigkeit bestimmter Facetten beeinflussen. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn TOPO oder TOP und ODAm verwendet werden. Ölsäure hingegen begünstigt die Ausbildung der Zinkblende-Struktur. [23,24]

Auch nach der Synthese haben die Ligandenmoleküle einen starken Einfluss auf die Eigenschaften der Quantum Dots. So wurde gezeigt, dass Amine, Thiole und TOP beziehungsweise TOPO die Leuchtkraft der Partikel deutlich erhöhen können. [24–26] Die Leuchtkraft eines Fluorophors wird über die Quantenausbeute quantifiziert. Diese berechnet sich nach Formel 6-4 aus dem Verhältnis aus absorbierten Photonen zu emittierten Photonen. Es stellt jedoch eine technische Herausforderung dar,

zu messen wie viele Photonen eine Probe adsorbiert hat und welche wieder emittiert wurden, da gerade die Emission in alle Raumrichtungen erfolgt. Daher hat es sich in der Praxis bewährt, die Quantenausbeute einer Probe durch einen Vergleich mit einem Fluorophor bekannter Quantenausbeute zu ermitteln.

Formel 6-4: Definition der Quantenausbeute  $\varphi_P$ .

$$\varphi_P = \frac{N_{y,em}}{N_{y,abs}}$$

Formel 6-5: Berechnung der Quantenausbeute einer Probe  $\varphi_P$  über die Quantenausbeute einer Referenz  $\varphi_R$  mittels der Absorption bei der Anregungswellenlänge  $A_{P,R}$  der integralen Fluoreszenzintensität  $F_{P,R}$  und dem Brechungsindex des jeweils verwendeten Lösemittels  $n_{P,R}$ .

$$\varphi_P = \frac{A_R * F_P * n_P^2}{A_P * F_R * n_R^2} * \varphi_R$$

Diese Quantenausbeute lässt sich für Quantum Dots durch Behandlungen der Oberfläche noch deutlich steigern. Dies liegt an Fehlstellen, die beim Kristallwachstum an der Oberfläche auftreten können. Diese Trap-States mindern die Emission bei der gewünschten Wellenlänge und können auch zu mehr strahlungsloser Relaxation führen und damit die Quantenausbeute senken. [27,28] Um dem entgegenzuwirken, können nicht nur geeignete Liganden verwendet werden, es gibt auch die Möglichkeit ein Schalenmaterial auf die Partikel aufwachsen zu lassen. Dazu wird am besten ebenfalls ein Halbleitermaterial mit ähnlicher Kristallstruktur gewählt. Bei der Wahl eines geeigneten Schalenmaterials ist jedoch nicht nur auf die Kristallstruktur, sondern auch auf die Bandlücke zu achten. Sonst würden die optischen Eigenschaften des Kernmaterials wieder verändert.

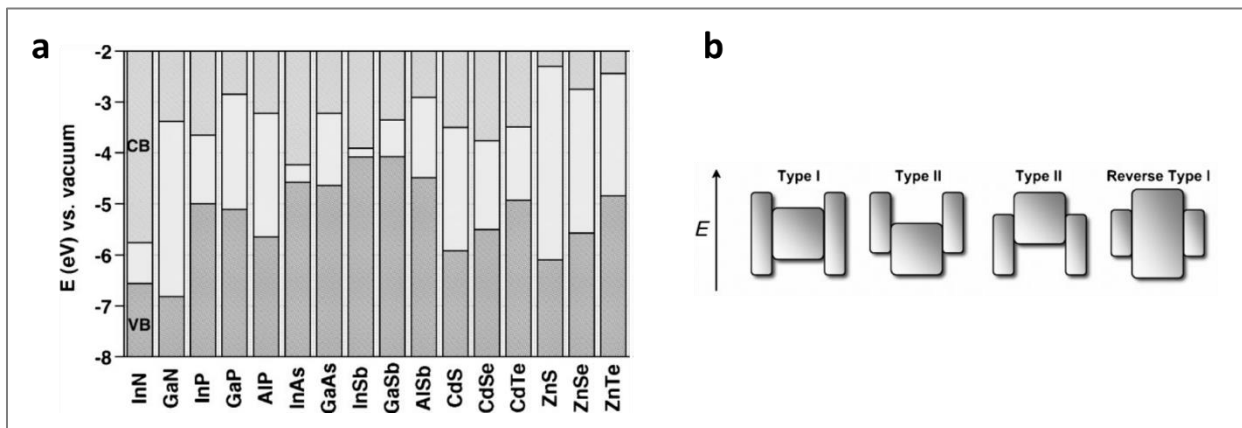


Abbildung 6-6: a) Übersicht über die Lage der Bandlücke verschiedener Halbleitermaterialien; b) die vier möglichen Typen der Verhältnisse der Bandlücken von Kern-Schale-Strukturen. [2]

Je nachdem, wie sich die Bandlücken der Kern und des Schalenmaterials zueinander verhalten, lassen sich vier Arten von Kern-Schale-Strukturen erzeugen. Diese vier Typen sind in Abbildung 6-6-b veranschaulicht. Beim Typ I weist das Kernmaterial eine kleinere Bandlücke auf, als das Schalenmaterial. Das führt dazu, dass das Schalenmaterial für höhere Wellenlängen transparent ist, welche das Kernmaterial jedoch absorbiert. Eine Veränderung des Absorptionsspektrums findet also bei Quantum Dots mit einem sichtbaren Spektrum hauptsächlich im UV- und im Blauen-Bereich statt. Die Exzitonwellenlänge wird nicht beeinflusst und damit auch nicht die Leuchtfarbe der Partikel.

Beim Reverse Typ I ist es genau umgekehrt. Das Schalenmaterial weist eine geringere Bandlücke auf, als das Kernmaterial. Dadurch kommt es zu einer Rotverschiebung des Exzitonpeaks. Wie stark diese Verschiebung ausgeprägt ist, hängt von der Dicke der Schale ab.

Beim Typ II überlappen die Bandlückenenergien von Kern und Schale nicht vollständig. Dies führt dazu, dass es netto zu einer noch kleiner Bandlücke kommt. Die Valenzelektronen des höher energetischen Materials können nun durch vergleichsweise wenige Anregungsenergie in das Leiterband des zweiten Materials angehoben werden. Dadurch kommt es zu einer signifikanten Rotverschiebung des Exzitonpeaks und es können kleine Bandlücken erzeugt werden, die durch ein einzelnes Material nicht zugänglich sind.

Unter dem Gesichtspunkt des Erhalts der Eigenschaften des Kernmaterials bei gleichzeitiger Passivierung ist Typ I die sinnvollste Wahl. Für die Wahl eines passenden Halbleitermaterials haben Reiss et. al. eine Übersicht der Bandlückenenergien üblicher Quantum Dots Systeme zusammengetragen. [2] Diese Zusammenstellung ist in Abbildung 6-6-a wiedergegeben. Darin zeigt sich, dass sich für CdSe-Kerne CdS, ZnSe und ZnS als Schalenmaterial anbieten.

Neben der Synthese der Quantum Dots Kerne spielt also auch die Behandlung der Oberfläche eine Rolle. Mit dem geeigneten Schalenmaterial und passenden Stabilisatoren, lassen sich Quantum Dots erzeugen, die in allen Farben des sichtbaren Spektrums und mit hoher Intensität leuchten.

## 6.2 State of the Art

Um das Jahr 1990 herum begann die gezielte Forschung an kolloidalen Quantum Dots mit den Arbeiten von Brus und Weller. [29,30] Diese ersten Versuche und Synthesen fanden noch im wässrigen statt, lieferten jedoch Partikel mit einer recht breiten Größenverteilung.

Murray et. al. präsentierten 1993 die Pyrolyse metallorganischer Verbindungen zur Herstellung von Quantum Dots. [19] Damit ließen sich Partikel über einen weiten Wellenlängenbereich, mit einiger Größenverteilung und guten Fluoreszenzeigenschaften synthetisieren. Als entscheidender Parameter bei der Synthese trat nun die Temperatur in den Vordergrund.

Der Einsatz von metallorganischen Präkursoren führte zwar zu einer engeren Partikeldispersion und zu schmaleren Fluoreszenzpeaks, die Quantenausbeute der Quantum Dots lag dennoch nur im Bereich von 5%–15%. Dies konnte verbessert werden als Hines und Guyot-Sionnest die Oberflächenpassivierung mittels eines anorganischen Materials großer Bandlücke vorstellten. [31] Dadurch konnte die Quantenausbeute um eine Größenordnung auf bis zu 90% verbessert werden.

Daneben zeigten Peng et. al. im Jahr 2000, dass sich Quantum Dots nicht nur als sphärische Partikel herstellen lassen, sondern dass es auch möglich ist Stäbchen zu erzeugen. [20] Dadurch lassen sich die optischen Eigenschaften über einen weiteren Faktor einstellen als rein über den Durchmesser der Partikel.

Im Jahr 2002 präsentierten Nakamura et. al. einen kontinuierlichen Aufbau zur Synthese von CdSe Quantum Dots. [32] Der Aufbau folgte dabei einem Heat-Up Ansatz, der kontinuierliche Mikroreaktor wurde also vor allem wegen der guten Wärmeübertragung gewählt. Weitere Gruppen verfolgten einen ähnlichen Ansatz, wobei auch darauf zurück gegriffen wurde statische Mischer zu verwenden. [33–38] Um noch besser auf die Ergebnisse der Synthese im Mikroreaktor eingehen zu können wurden den Mikroreaktoren Sensoren zur inline Analytik der optischen Eigenschaften nachgeschaltet. [39]

Neben der reinen Synthese der Kerne wurde auch das Aufwachsen einer Schale auf mikrofluidische Systeme übertragen. Bereits im Jahr 2004 präsentierten Wang et. al. hierfür einen Ansatz, wobei die Kerne hierfür noch separat hergestellt wurden. [40] Weitere Gruppen folgten und ab 2010 wurde die gekoppelte Synthese von Kernen und Schale ermöglicht. [41,42]

Diese ersten kontinuierlichen Ansätze wurden zumeist in mikrofluidischen Chips oder in Kapillar-Schleifen durchgeführt. Erst Ansätze im Jahr 2013 gingen dazu über, Quantum Dots auch in einem Produktionsmaßstab kontinuierlich herzustellen. [43,44]

Das Fraunhofer IMM begann im Jahr 2014 mit der Entwicklung an Quantum Dots. Für das Materialsystem CdSe sollte ein Prozess etabliert werden der es ermöglicht Partikel im Maßstab des industriellen Bedarfs herzustellen. Gleichzeitig sollte es möglich sein, durch Prozesssteuerung die Partikelgröße und damit die optischen Eigenschaften gezielt einstellen zu können. Als Reaktor dient ein Kapillarreaktor aus Edelstahlkapillare. Der Beginn der Entwicklung in diese Richtung wurde von Ralph Sperling und Benjamin Mohr vorgenommen, die für erste Versuche einen Ofen der Firma Heraeus zum Temperieren der Reaktionsstrecke verwendeten.

Als Verfahren zur Synthese wurde eine Variante der Hot-Injection Methode verwendet. Es wird nicht eine der beiden Komponenten vorgeheizt und die zweite kalt injiziert, sondern beide Präkursoren werden in den Kapillaren des Zulaufs auf die Reaktionstemperatur erhitzt und dann über einen Mikromischer vereint. Dadurch kommt es nicht zu einem Abfallen der Temperatur nach der Injektion,

die Reaktionstemperatur lässt sich also exakter einstellen und reproduzieren. Auf der anderen Seite ist es durch die Verwendung eines einzelnen Ofens zum Vorheizen der Präkursoren und für die Temperierung der eigentlichen Reaktion nicht möglich, die Temperatur zwischen Nukleation und Wachstum zu variieren.

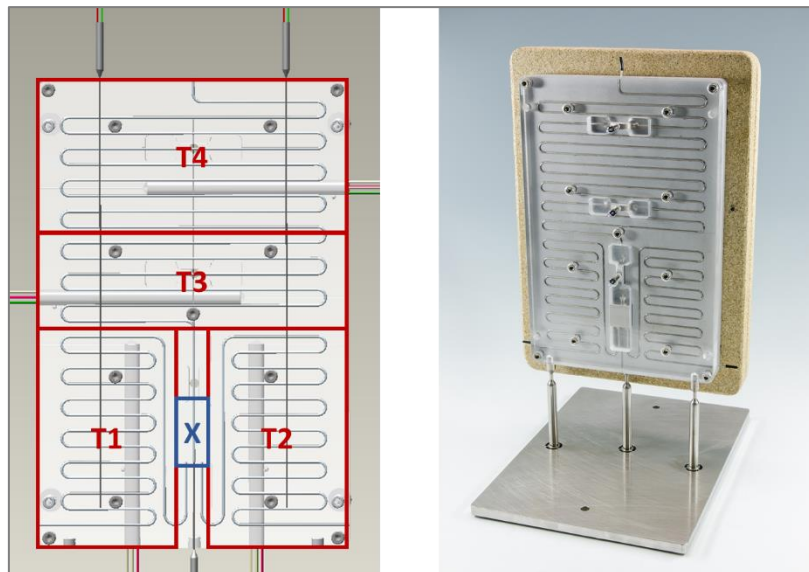


Abbildung 6-7: Konzeptzeichnung und Umsetzung des HIMIX-Reaktors des Fraunhofer IMM. T1) Vorheizzone Präkursor 1; T2) Vorheizzone Präkursor 2; T3) Nukleationszone; T4) Wachstumszone; X) statischer Mikromischer.

Um die Temperatur noch exakter regeln zu können und mehrere Temperaturzonen zu ermöglichen wurde ein neuer mikrofluidischer Reaktor konzipiert. Der HIMIX ermöglicht das Mischen bei hohen Flussraten und Temperaturen. Das Konzept basiert auf einer Edelstahlkapillare, die zwischen zwei Aluminiumplatten eingeschlossen ist. Die Aluminiumplatten können in vier Zonen individuell beheizt werden. Dadurch ist es möglich die Vorheiztemperatur der beiden Präkursoren individuell einzustellen. Nach dem Mischen der beiden Ausgangsstoffe sind zwei weitere Temperaturzonen vorhanden. Der Aufbau des HIMIX ist in Abbildung 6-7 dargestellt. Neben der Möglichkeit der individuellen Temperaturzonen verfügt der Reaktor über einen interdigital Mikromischer des Typs SIMM-V4. In diesem werden die beiden Flüssigphasen durch Lamellierung und anschließende Fokussierung schnell gemischt.

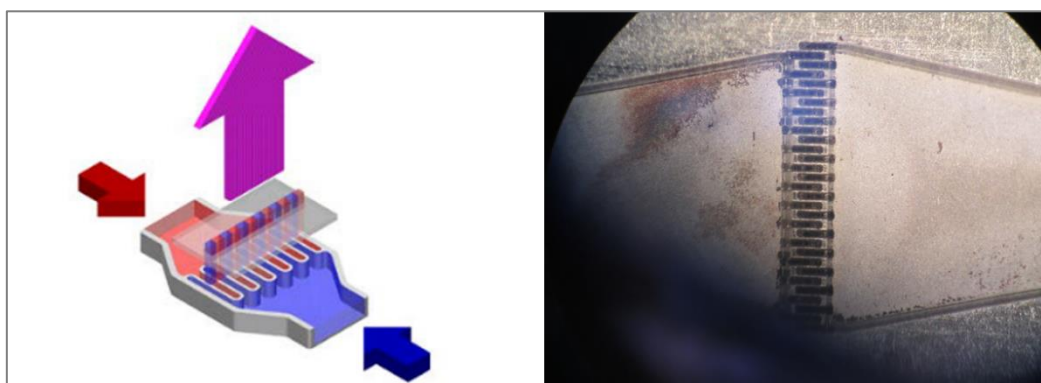


Abbildung 6-8: Konzeptzeichnung und Nahaufnahme des SIMM-V4 Mikromischers des Fraunhofer IMM.

### **Motivation**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der neu konzipierte HIMIX Reaktor in Betrieb genommen. Es sollte vergleichende Versuche mit der Herstellung von CdSe Quantum Dots im Ofen vorgenommen werden. Weitergehend sollte der Reaktor für die Herstellung von Quantum Dots aller Farben des sichtbaren Lichts optimierte werden. Die hergestellten Partikel sollten eine enge Größenverteilung aufweisen und die Quantenausbeute sollte optimiert werden.

Für all diese Aufgaben sollte der HIMIX Reaktor in eine Gesamtanlage integriert werden, die eine digitale Prozesssteuerung ermöglicht. Diese Anlage sollte um einen weiteren Reaktor erweitert werden, um in einem Durchlauf die Synthese von Kern-Schale Quantum Dots zu ermöglichen. Durch inline Analytik an entscheidenden Stellen, soll es zudem möglich werden, die optischen Eigenschaften der hergestellten Partikel gezielt einzustellen.

## 6.3 Material und Methoden

Sofern nicht anders beschrieben wurden alle Synthesen in diesem Kapitel kontinuierlich durchgeführt. Als Reaktionsstrecken dienten dabei 1/16" Edelstahlkapillaren mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm oder 1,0 mm. Häufig wurden diese im HIMIX Reaktor oder einem Sandwichreaktor verwendet.

### 6.3.1 HIMIX Reaktor



Abbildung 6-9: Schema des HIMIX. a) Isolationsplatte aus Vermiculit; b) Aluminiumabdeckung; c) Aluminiumplatte mit Einkerbung für den Einsatz einer 1/16" Kapillare; d) Isolationsplatte aus Vermiculit.

Der HIMIX Reaktor wurde für das schnelle Mischen mikrofluidischer Ströme bei hohen Temperaturen am Fraunhofer IMM entwickelt (**H**igh temperature **M**IXing). Er ist aus vier Lagen aufgebaut, die aufeinander gepresst werden.

Den eigentlichen Reaktor bildet eine Edelstahlkapillare, die zwischen zwei Aluminiumplatten fixiert wird. Dazu sind Vertiefungen in eine der Platten gefräst, die einen festen Sitz und engen Kontakt mit den Aluminiumplatten gewährleisten. Ebenfalls in die beiden Aluminiumplatten eingefasst ist ein Mikromischer, wobei der HIMIX in der verwendeten Form für einen SIMM-V4 Mischer konzipiert ist. Wenn nicht anders erwähnt wurde für die Synthesen stets dieser Mischer verwendet.

Die Bauform, die am häufigsten in dieser Arbeit verwendet wurde, beinhaltet eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm und eine Länge von 2,6 m. Ist nichts anderes angegeben, wurde diese Bauform verwendet. Es bestehen noch Möglichkeiten die Kapillare zu verkürzen. Der kürzeste Ausgang erfolgt nach 0,07 m, eine weitere Möglichkeit die Reaktionsstrecke zu verkürzen besteht nach 0,85 m.

Zur Isolation sind die beiden Aluminiumplatten von zwei Vermiculit umgeben. Die verbleibenden vier Seiten zwischen den Vermiculitplatten werden mit Glaswolle aufgefüllt. Somit sind die Aluminiumplatten und die Reaktionskapillare gut isoliert und können auf Temperaturen bis 400 °C erhitzt werden (für höhere Temperaturen wurde die Elektronik nicht vorgesehen und der Reaktor wurde für diese Temperaturen nicht getestet.)

Die Temperierung des Reaktors erfolgt über vier Heizpatronen, die in der gleichen Platte wie die Kapillare versenkt sind. Dadurch ergeben sich vier Temperaturzonen. Zwei davon befinden sich in den Einlassbereichen der Zulaufströme. Eine Zone befindet sich kurz nach dem Mischer und die vierte Zone im hintersten Viertel des Reaktors. Die Temperatur kann an mehreren Stellen gemessen werden.

Bohrungen führen zur Spitze jeder Heizpatrone und es besteht die Möglichkeit die Temperatur direkt am Mischer zu messen. Zusätzlich gibt es zwei durchgängige Bohrungen durch die gesamte Länge der zweiten Platte um die Temperatur an jedem Punkt der Reaktionsstrecke messen zu können. Die Temperaturmessungen erfolgten mit Thermoelementen Typ K. Je ein Thermoelement pro Heizelement wurde zum Regeln der Reaktortemperatur verwendet. Als Regler wurden die Universalregler UR3274U6 von Wachendorff verwendet. Diese konnten über die RS485 Schnittstelle mit einem Modbus-Protokoll von LabView ausgelesen und angesteuert werden.

### 6.3.2 Sandwich Reaktor

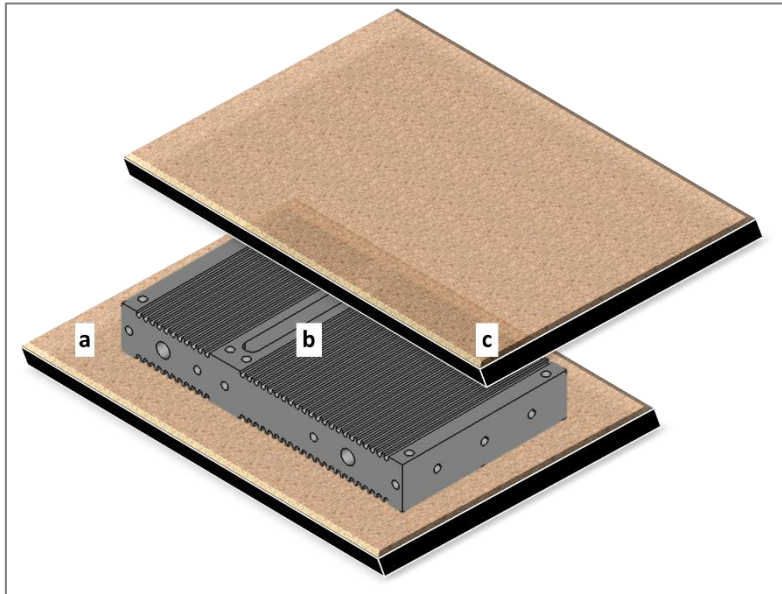


Abbildung 6-10: Schema eines Sandwichreaktors. a) Isolationsplatte aus Vermiculit; b) Aluminiumplatte mit Einkerbung für den Einsatz einer 1/16" Kapillare; c) Isolationsplatte aus Vermiculit.

Die Sandwich Reaktoren wurden ebenfalls am Fraunhofer IMM entwickelt. Sie dienen als temperierbare Reaktionsstrecke. Das Kernstück stellt ein Aluminiumblock dar, um welchen eine Reaktionskapillare gewickelt werden kann. Für diesen Zweck sind in den Block Führungslinien gefräst, in welche eine Kapillare bündig eingefasst werden kann. Von außen wird das Kernstück von zwei Vermiculitplatten isoliert. Die Ränder werden mit Glaswollezuschnitten isoliert.

Die Standardausführung des Sandwich Reaktors, der in dieser Arbeit verwendet wurde, beinhaltet eine Kapillare mit 1,0 mm Innendurchmesser und 10 m Länge. Andere Konfigurationen sind gegebenenfalls angegeben.

Wie der HIMIX Reaktor erfolgt eine Temperaturregelung des Kernstücks. Dazu werden zwei elektrische Heizpatronen verwendet. Die Temperaturmessung kann an mehreren Stellen erfolgen. Entweder in Bohrungen in der Mitte des Aluminiumblocks oder direkt in den Ausfräsungen für die Kapillare.

### 6.3.3 Synthese von CdSe Quantum Dots

Sofern nachfolgend nicht anders erwähnt wurden alle CdSe Partikel in dieser Arbeit nach dem nachfolgenden Ansatz vorbereitet. Zwei Präkursorlösungen wurden unter Sauerstoffausschluss vorbereitet. Zur Bereitstellung der inerten Atmosphäre wurde eine UNILab GloveBox der Firma MBraun verwendet, die mit einem Überdruck an Stickstoff betrieben wurde.

Es wurden Chemikalien in technischer Qualität verwendet und vor dem Einsatz nicht weiter aufgereinigt.

Für den Cadmiumpräkursor wurden zunächst Cadmiumoxid in einen Dreihalskolben vorgelegt. Dieses wurde mit Ölsäure in einem Verhältnis von OIAc : Cd von 4 versetzt. Der Ansatz wurde weiter mit Octadecen verdünnt, um eine Cadmiumkonzentration von  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  zu erhalten.

*Zahlenbeispiel für 100 ml:      2,57 g (0,02 mol) CdO    22,60 g (0,08 mol) OIAc      58,98 g ODE*

Unter Rühren wird das Reaktionsgemisch stufenweise zunächst auf  $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , dann auf  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und schließlich auf  $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Dabei werden zunächst Wasser und andere leichtflüchtige Verunreinigungen verdampft. Es folgt die Umsetzung von Cadmiumoxid mit Ölsäure zu Cadmiumoleat. Der Vorgang ist abgeschlossen, wenn sich der Ansatz klar und leicht gelblich darstellt.

Nach der Synthese wurde der Ansatz auf  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und in eine Schraubdeckelglas überführt, um aus der GloveBox ausgeschleust zu werden. Während der kontinuierlichen Synthese wurde die Präkursorlösung permanent mit Stickstoff beaufschlagt und auf  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  temperiert. Unterhalb von  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$  kommt es zum Verfestigen der Lösung.

Für den Selenpräkursor wurde zunächst Selenpulver in ein Schraubdeckelglas vorgelegt. Dieses wurde mit Trioctylphosphin versetzt bei einem Verhältnis von TOP : Se von 1,5. Der Ansatz wurde mit ODE aufgefüllt bis zu einer Selenkonzentration von  $0,22 \text{ mol l}^{-1}$ .

*Zahlenbeispiel für 100 ml:      1,74 g (0,022 mol) Se    12,23 g (0,033 mol) TOP      67,29 g ODE*

Die beiden Präkursorlösungen wurden in einem Flussratenverhältnis von 1 in die kontinuierlichen Synthesen eingebracht. Dadurch ergibt sich ein Verhältnis Se : Cd von 1,1. Selen liegt also im 10%igen Überschuss vor und die Cadmiumkonzentration kann als Indikator für den Umsatz genutzt werden.

Die Synthese der finalen Quantum Dots fand außerhalb der GloveBox in einem begehbaren Abzug unter normaler Atmosphäre statt.

### 6.3.4 Analyse

Die inline und online Analyse von Spektren während des Syntheseprozesses wurde mit Faserspektrometer durchgeführt. Als Spektrometer dienten AvaSpec-ULS2048XL-EVO der Firma Avantes. Als Lichtquelle diente für Extinktionsspektren eine weiße LED. Für Fluoreszenzmessungen wurde eine blaue LED oder eine UV-LED verwendet.

Die offline Analysen wurden nach Verdünnung der Proben in Toluol durchgeführt. Die Messungen fanden in quadratischen Quarzküvetten mit 10 mm Durchgangslänge statt. Für die Messung des Extinktionsspektrums wurde ebenfalls das Faserspektrometer AvaSpec-ULS2048XL-EVO von Avantes genutzt. Für die Messung der Fluoreszenzspektren kam ein Cary Eclipse der Firma Agilent zum Einsatz. Als Referenz für die Bestimmung der Quantenausbeute diente Rhodamin 6G in Ethanol.

Die Partikelgrößen und Konzentrationen der CdSe Partikel wurden über den Exzitonpeak im Extinktionsspektrum nach Formel 6-2 und Formel 6-3 bestimmt.

### **6.3.5 Vergleich verschiedener Mischer zur CdSe Synthese**

In dieser Versuchsreihe wurden drei Mischertypen miteinander verglichen. Die beiden Interdigitalmischer SIMM-V4 und HPIMM stammen aus der internen Entwicklung des Fraunhofer IMM. Zusätzlich kam ein T-Mischer der Firma VICI Valco aus Edelstahl zum Einsatz.

Als Reaktor wurde ein Umluftofen genutzt. Als Reaktionsstrecke diente eine 1/16“ Edelstahlkapillare mit einem Innendurchmesser von 1,0 mm und einer Länge von 2,0 m nach dem jeweiligen Mischer. Als Vorheizstrecke für die Präkursoren wurden jeweils eine gleiche Kapillare von mehreren Metern Länge verwendet. Zum Fördern der Präkursoren wurden AZURA P4.1 Pumpen von Knauer verwendet.

Der Reaktorausgang wurde mit einem Luftkühler unter 100 °C abgekühlt, um die Reaktion zu beenden. Es erfolgte eine inline Messung des Extinktionsspektrums. Nach Einstellung der jeweiligen Prozessparameter wurde gewartet, bis das Extinktionsspektrum einen stabilen Wert annahm, dann wurde eine Probe von einigen Millilitern zur weiteren Auswertung gezogen.

Als Reaktionstemperatur wurden für alle Mischer 300 °C gewählt. Es wurden die Flussraten 1,5 ml min<sup>-1</sup>, 3 ml min<sup>-1</sup> und 5 ml min<sup>-1</sup> eingestellt. Dies führte zu Verweilzeiten von 63 s, 31 s und 19 s.

### **6.3.6 Vergleich verschiedener Heizsysteme als Reaktor für die CdSe Synthese**

Die Versuche mit dem Mischer SIMM-V4 im Umluftofen wurden mit dem HIMIX Reaktor wiederholt. Der HIMIX Reaktor wurde in seiner Standardausführung genutzt. Die Solltemperatur der Reaktoren wurde auf 270 °C und 300 °C festgelegt. Zum Fördern wurden mit den AZURA P4.1 die gleichen Pumpen wie zuvor eingesetzt. Jedoch wurden die Flussraten angepasst, um vergleichbare Verweilzeiten zu erzielen. Mit 0,48 ml min<sup>-1</sup>, 0,98 ml min<sup>-1</sup> und 1,63 ml min<sup>-1</sup> wurden Verweilzeiten von 63 s, 31 s und 19 s eingestellt.

Der Reaktorausgang wurde auf < 100 °C abgekühlt und bei Prozessstabilität Proben zur weiteren Auswertung gezogen.

### **6.3.7 Einflussfaktoren auf die Messung der optischen Eigenschaften von CdSe Quantum Dots**

Zur Untersuchung der Einflussfaktoren auf die optischen Eigenschaften von CdSe Quantum Dots wurden die Bedingungen während der Messung im Faserspektrometer und im Fluoreszenzspektrometer verändert.

#### **6.3.7.1 Einfluss der Temperatur**

Die Temperatur während der Aufnahme der Spektren wurde mit Hilfe eines beheizbaren Küvettenhalters variiert. Es wurden Temperaturen zwischen 25 °C und 95 °C gewählt. Es wurde zwischen diesen beiden Temperaturen sowohl kontinuierlich aufgeheizt und abgekühlt als auch Temperaturniveaus in Stufen von je 10 °C gehalten.

Die Messungen wurden an zwei CdSe Proben vorgenommen, die mit dem HIMIX Reaktor synthetisiert wurden. Bei Raumtemperatur emittierte eine der Proben mit einer Wellenlänge von 585 nm in orangener Farbe, die zweite Probe emittierte grün mit 530 nm Wellenlänge.

Es fanden nur vereinzelte Messungen der Extinktion statt.

### **6.3.7.2 Einfluss der Konzentration**

Zur Untersuchung des Einflusses der Konzentration wurden verschiedene Volumina der Quantum Dot Proben in 2000 µl Toluol gelöst. Verwendet wurden 2,5 µl, 5 µl, 7,5 µl, 10 µl, 12,5 µl, 22,5 µl, 25 µl und 50 µl. Vermessen wurden die Proben bei den Temperaturen 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C und 95 °C.

Die ursprünglichen Konzentrationen der Quantum Dot Proben wurden über das Extinktionsspektrum bestimmt.

Die Messungen wurden an zwei CdSe Proben vorgenommen, die mit dem HIMIX Reaktor synthetisiert wurden. Bei Raumtemperatur emittierte eine der Proben mit einer Wellenlänge von 585 nm in orangener Farbe, die zweite Probe emittierte grün mit 530 nm Wellenlänge.

### **6.3.7.3 Einfluss der Beleuchtungsdauer**

Um den Einfluss der Beleuchtungsdauer zu untersuchen wurde eine Quantum Dot Probe aus dem HIMIX in einer Küvette mit Toluol verdünnt und verschlossen. Als Vergleichssubstanz diente Fluorescein, welches in einer Küvette mit Ethanol verdünnt und ebenfalls verschlossen wurde.

Als Lichtquelle diente jeweils eine UV-LED. Nach Beginn der Beleuchtung wurde alle zwei Sekunden ein volles Fluoreszenzspektrum aufgezeichnet. Als Fluoreszenzspektrometer diente in beiden Fällen das Faserspektrometer AvaSpec-ULS2048XL-EVO von Avantes.

### **6.3.7.4 Einfluss der Dispersionsmediums**

Zur Untersuchung des Einflusses des Dispersionsmediums wurden verschiedene Volumina einer Quantum Dot Probe in je 2000 µl unterschiedlicher Lösemitteln gelöst. Verwendet wurden 2,5 µl, 5 µl, 10 µl, 25 µl und 50 µl der Probe. Als Lösemittel kamen Hexan, Toluol, Octadecen und Tetrahydrofuran zum Einsatz. Vermessen wurden die Proben bei den Temperaturen 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C und 95 °C.

Für die Messungen wurde eine Quantum Dot Probe mit einer Emissionswellenlänge von 585 nm bei Raumtemperatur verwendet.

### **6.3.7.5 Einfluss des Down-Stream-Processings**

Die Quantum Dot Proben wurden mittels Fällung und Redispergierung aufgereinigt. Dazu wurde ein Aliquot der Probe mit dem gleichen Volumen Toluol verdünnt und anschließend nochmals mit dem gleichen Volumen Methanol beaufschlagt. Die Mischung wurde innig durchmischt und anschließend für 5 min bei 11000 rpm zentrifugiert. Der Überstand wurde dekantiert und der Niederschlag in 2000 µl Toluol redispergiert. Für mehrmalige Aufreinigung wurde der Vorgang wie beschrieben wiederholt.

Das Fluoreszenzspektrum der redispergierten Probe wurde bei den Temperaturen 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C, 75 °C, 85 °C und 95 °C gemessen.

### 6.3.7.6 Einfluss der Stabilisatoren

Die Proben wurden wie im vorigen Kapitel beschrieben aufgereinigt. Anschließend wurde die Verdünnte Probe mit verschiedenen Volumina an Tensiden versetzt. Vorgelegt wurde eine Quantum Dot Probe von 2,5  $\mu\text{l}$ , 5  $\mu\text{l}$ , 10  $\mu\text{l}$  und 25  $\mu\text{l}$  vor der Aufreinigung. Nach der Aufreinigung kamen in der ersten Serie 2,5  $\mu\text{l}$ , 5  $\mu\text{l}$ , 10  $\mu\text{l}$  und 25  $\mu\text{l}$  Oleylamin zum Einsatz. In einer weiteren Serie wurden 2,5  $\mu\text{l}$ , 5  $\mu\text{l}$ , 10  $\mu\text{l}$  und 25  $\mu\text{l}$  Trioctylphosphin zugegeben.

Das Fluoreszenzspektrum der redispergierten und mit Tensid versetzten Probe wurde bei den Temperaturen 25  $^{\circ}\text{C}$ , 35  $^{\circ}\text{C}$ , 45  $^{\circ}\text{C}$ , 55  $^{\circ}\text{C}$ , 65  $^{\circ}\text{C}$ , 75  $^{\circ}\text{C}$ , 85  $^{\circ}\text{C}$  und 95  $^{\circ}\text{C}$  gemessen.

### 6.3.8 Auslegung der Prozessleittechnik des HIMIX

Für die Optimierung der Prozessregelung wurden zwei Langzeitexperimente bei konstanten Sollwerten mit dem HIMIX Reaktor durchgeführt. Der Reaktor wurde in seiner Standardausführung verwendet. Als Pumpen dienen zwei AZURA P4.1. Die Extinktionsspektren wurden am Ausgang des Reaktors gemessen.

Zur Auswertung wurden alle Prozessparameter mittels RStudio analysiert. Eine Korrelationsanalyse wurde durchgeführt, um Abhängigkeiten aufzuzeigen.

### 6.3.9 Bandbreite der optischen Eigenschaften von CdSe Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor

Um die Herstellungsbandbreite des HIMIX Reaktors zu bestimmen wurde der Reaktor bei einer Vielzahl von Einstellungen betrieben. Er kam dabei zumeist in seiner Standardausführung zum Einsatz. Nur bei einzelnen Experimenten wurde die Verweilstrecke auf 0,07 m gekürzt. Als Pumpen wurden AZURA P4.1 von Knauer eingesetzt. Die Prozessregelung und -analyse wurde mittels LabView durchgeführt. Von jeder Prozesseinstellung wurde im stabilen Zustand eine Probe von mehreren Millilitern gezogen und anschließend weiter analysiert.

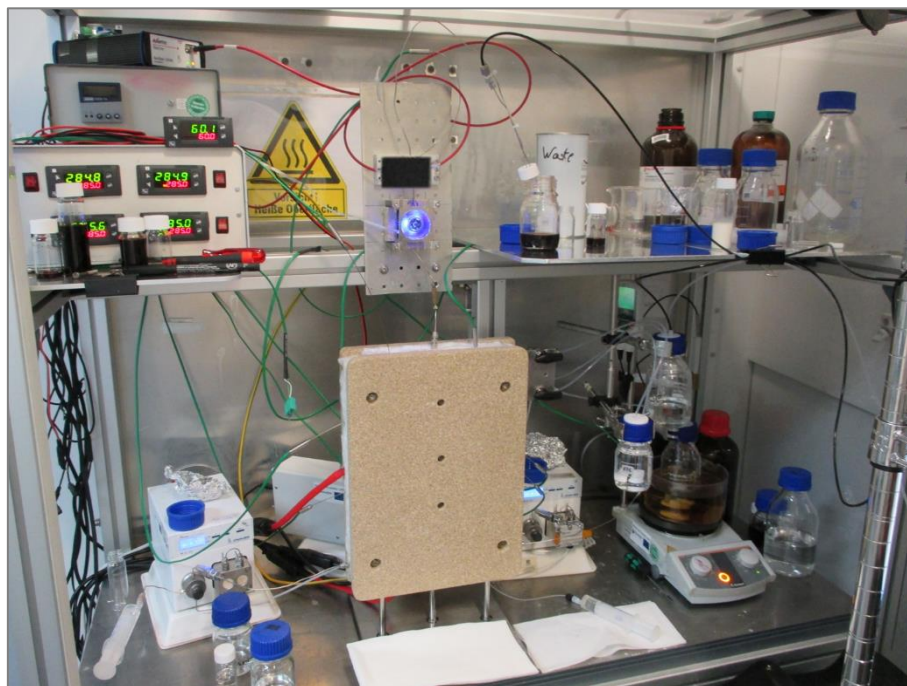


Abbildung 6-11: Typischer Aufbau zur Charakterisierung des HIMIX Reaktors bei der Synthese von CdSe Quantum Dots.

### **6.3.10 Aufarbeitung von CdSe Quantum Dots mittels gröÙenselektiver Fällung**

Um die Eignung der gröÙenselektiven Fällung zur Separation von CdSe Quantum Dots zu untersuchen wurde eine Versuchsreihe mit einer Mischung verschiedener Proben durchgeführt. Insgesamt wurden 11 Proben gemischt. Diese wurden zuvor hinsichtlich ihrer Fluoreszenzspektren und Extinktionsspektren analysiert. Über den Exzitonpeak wurde eine Konzentration der einzelnen Proben bestimmt. Die Proben wurden äquimolar gemischt und von dieser Mischung wurden erneut Spektren aufgenommen.

5 ml dieser Mischung wurden mit 10 ml Toluol verdünnt. Anschließend wurde sukzessive Methanol zugegeben. Nach jeder Zugabe wurde der Ansatz für 1 min mittels Vortexer vermengt. Zeigte sich hiernach eine Trübung der Mischung, wurde diese für 5 min bei 4500 rcf zentrifugiert. Der Überstand wurde in ein neues Gefäß überführt, der Niederschlag wurde dreimal mit je 1 ml Toluol dispergiert und in ein Probengefäß überführt. Alle so erzeugten Fraktionen wurden auf ihre Fluoreszenz- und Extinktionsspektrum hin untersucht.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde je ein Aliquot von 250 µl der Mischung in 15 Vials vorgelegt. In jedes Vial wurden 500 µl Toluol zugegeben. Anschließend wurde in jedes Vial ein anderes Volumen Methanol dosiert: 300 µl, 320 µl, 342 µl, 364 µl, 388 µl, 413 µl, 440 µl, 468 µl, 498 µl, 530 µl, 564 µl, 600 µl, 639 µl, 680 µl und 726 µl. Die Proben wurden durchmischt und anschließend 5 min bei 4000 rcf zentrifugiert. Alle Überstände und Niederschläge wurden auf ihre Fluoreszenz- und Extinktionsspektrum hin untersucht.

### **6.3.11 CdSe@ZnS Kern-Schale Quantum Dots**

Für das Wachstum einer Zinksulfidschale wurden Quantum Dots verwendet, die zuvor mit dem HIMIX Reaktor kontinuierlich synthetisiert wurden. Als Chemikalien für das Schalenmaterial kamen Diethylzink 1 M in Hexan, Hexamethyldisilathian (HMDS) und Zinkdiethyldithiocarbamat (ZDEC) zum Einsatz.

#### **6.3.11.1 Batchweises Wachstum einer ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots**

Es wurden zwei Reihen zum Wachstum eine ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots durchgeführt. Die Quantum Dots für beide Versuchsreihen stammten aus der kontinuierlichen Synthese des HIMIX.

Die Versuche mit Diethylzink und HMDS wurden in einer GloveBox durchgeführt. Zunächst wurden die verwendeten Quantum Dots, wie zuvor beschrieben, durch Fällung aufgereinigt und anschließend in 40 g ODE dispergiert wodurch sie in einer Konzentration von 0,34 µmol l<sup>-1</sup> vorlagen. Hierzu wurden 20 g Ölsäure dosiert.

In einer zweiten Vorlagen wurden 2,28 g Diethylzink (1 M) und 0,57 g HMDS in 17 g TOP gelöst. Diese Vorlage wurde bei etwa 50 °C für 15 min gerührt, um das leichtflüchtige Hexan zu entfernen.

Die Quantum Dots wurden in einem Dreihalskolben auf 210 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurde der ZnS-Präkursor über 5 min injiziert und die Temperatur für weitere 10 min gehalten. Anschließend wurde die Temperatur auf 90 °C abgesenkt und der Ansatz für weitere 60 min gerührt.

Es folgte eine Aufreinigung und anschließende Analyse der CdSe@ZnS Partikel mittels Extinktions- und Fluoreszenzspektren.

Die Versuche mit dem Single Source Präkursor ZDEC wurden unter normaler Atmosphäre in einem Abzug durchgeführt. Insgesamt wurden vier Ansätze vorbereitet. Die verwendeten Quantum Dots wurden dafür wie beschrieben aufgereinigt, nur für einen der Versuche wurden die Partikel unbearbeitet verwendet.

Jeweils 5 ml der Quantum Dots wurden mit 10 ml ODE verdünnt. 3 ml Oleylamin, 3 ml TOP und ZDEC wurden zugegeben. Die Menge an ZDEC entsprach bei Ansatz 1 einer Schalendicke von 7 Monolagen, bei den anderen drei Ansätzen einer Schalendicke von 5 Monolagen. Anschließend wurden die Ansätze bei Raumtemperatur gerührt, bis sich alle Komponenten vollständig gelöst hatten.

Mit einem Heizpilz wurden ein Ölbad auf die Reaktionstemperatur vorgeheizt und anschließend die Ansätze unter Rühren darin abgesenkt. Die Temperatur betrug bei Ansatz 1 120 °C, bei Ansatz 2 150 °C und bei Ansatz 3 und Ansatz 4 130 °C. In regelmäßigen Abständen wurden nach dem Absenken Proben gezogen. Die Zeitpunkte hierfür waren 1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min und 60 min.

Alle Proben wurden ohne weitere Aufreinigung auf ihr Extinktions- und Fluoreszenzspektrum untersucht.

### **6.3.11.2 Kontinuierliches Wachstum einer ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots**

Zur Untersuchung des kontinuierlichen Schalenwachstums wurden nur der Single Source Präkursor ZDEC verwendet. Dieser wurde in einem Vorlagegefäß bei Raumtemperatur mit CdSe Quantum Dots aus dem HIMIX Reaktor gemischt. Eine Aufreinigung der CdSe Partikel fand nicht statt.

Für einen Lauf mit grünen CdSe Kernen wurden 3,8 ml der Partikellösung (1,26  $\mu\text{mol}$ ) mit 125 ml ODE, 23 ml Oleylamin, 23 g TOP und 9,2 g ZDEC (25 mmol) versetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis zur vollständigen Lösung alle Komponenten.

Für einen Lauf mit orangenen CdSe Kernen wurden 3,0 ml der Partikellösung (0,26  $\mu\text{mol}$ ) 80 ml ODE, 9 ml Oleylamin, 9 g TOP und 1,5 g ZDEC (4 mmol) versetzt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis zur vollständigen Lösung alle Komponenten.

Die Ansätze wurden mit verschiedenen Flussraten bei 130 °C und 150 °C durch einen Sandwich Reaktor gefördert und anschließend als Probe gesammelt. Alle Proben wurden auf ihr Extinktions- und Fluoreszenzspektrum analysiert.

Als Pumpe diente eine BlueShadow 40P von Knauer. Der Sandwich Reaktor wurde mit einer Kapillare von 10 m Länge und einem Innendurchmesser von 0,5 mm ausgestattet.

### **6.3.11.3 Kontinuierliche Synthese von CdSe@ZnS Quantum Dots**

Für die kombinierte kontinuierliche Synthese von CdSe@ZnS Quantum Dots wurden der HIMIX Reaktor für das Kernwachstum und der Sandwich Reaktor für das Schalenwachstum in Reihe verwendet.

Die Präkursoren für die CdSe Kerne wurden nach dem oben erwähnten Rezept in einer GloveBox angesetzt und anschließend ausgeschleust. Während der Synthese betrug das Flussratenverhältnis der beiden Ströme stets 1, so dass ein 10%iger Selenüberschuss vorlag.

Die Flussrate des Cd-Präkursors und des Se-Präkursors wurden auf jeweils 0,5 ml  $\text{min}^{-1}$ , 1,0 ml  $\text{min}^{-1}$  und 2,0 ml  $\text{min}^{-1}$  eingestellt. Die Temperatur des HIMIX Reaktors wurde zwischen 230 °C und 310 °C variiert.

Der HIMIX Reaktor wurde in der oben aufgeführten Standardausführung verwendet. Als Pumpen für die CdSe-Präkursoren dienten BlueShadow 40P von Knauer.

Der Präkursor für die ZnS Schale wurde wie folgt angesetzt. ZDEC wurde mit einer Konzentration von  $0,28 \text{ mol l}^{-1}$  in Oleylamin ( $0,57 \text{ mol l}^{-1}$ ), TOP ( $0,42 \text{ mol l}^{-1}$ ) und ODE bei Raumtemperatur gelöst.

*Zahlenbeispiel für 1000 ml: 102 g ZDEC 152 g OIAm 156 g TOP 493 g ODE*

Während der Synthese wurden Verhältnisse zwischen ZnS-Flussrate und CdSe-Flussrate von 8,25 : 1 und von 4,13 : 1 eingestellt. Was zu Flussraten von  $4,13 \text{ ml min}^{-1}$  und  $8,25 \text{ ml min}^{-1}$  führte. Die Temperatur des Sandwich Reaktors wurde auf  $130 \text{ °C}$  gehalten.

Im Sandwichreaktor wurde eine Kapillare von 10 m Länge und einem Innendurchmesser von 1,0 mm verbaut. Als Pumpe für den ZnS-Präkursor diente eine AZURA P4.1.

### **6.3.12 Bandbreite der optischen Eigenschaften von CdSe@ZnS Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor mit anschließendem Sandwichreaktor**

Um die Herstellungsbandbreite des HIMIX Reaktors in Kombination mit einem Sandwichreaktor zum Schalenwachstum zu bestimmen, wurde der Aufbau bei einer Vielzahl von Einstellungen betrieben.

Der HIMIX Reaktor kam dabei in einer verkürzten Version mit 0,85 m Länge und einem Innendurchmesser von 0,5 mm zum Einsatz. Es wurden Temperaturen zwischen  $250 \text{ °C}$  und  $330 \text{ °C}$  eingestellt. Als Pumpen für die CdSe-Präkursoren wurden BlueShadow 40P von Knauer verwendet. Damit wurden Flussraten zwischen  $0,16 \text{ ml min}^{-1}$  und  $9,0 \text{ ml min}^{-1}$  eingestellt.

Der verwendete Sandwichreaktor hatte eine Kapillarlänge von 10 m und einen Innendurchmesser von 1,0 mm. Die Schalenwachstumstemperatur wurde mit  $130 \text{ °C}$ ,  $150 \text{ °C}$  und  $170 \text{ °C}$  vorgegeben. Der ZnS-Präkursor wurde mit einer AZURA P4.1 mit 50 ml Pumpenkopfgefördert. Das Verhältnis der Flussraten von ZnS zu CdSe lag bei 2,1 bis 8,25. Dies ergab Flussraten der ZnS-Pumpe von  $0,66 \text{ ml min}^{-1}$  bis  $37,13 \text{ ml min}^{-1}$ .

Von jedem Betriebszustand wurde im stabilen Zustand eine Probe gezogen und diese wurden bezüglich ihrer Fluoreszenz- und Extinktionsspektren analysiert.



Abbildung 6-12: Typischer Aufbau zur Charakterisierung des CdSe@ZnS Prozess im HIMIX mit nachgeschaltetem Sandwichreaktor.

## 6.4 Ergebnisse und Diskussion

### Prozessentwicklungsphase 1

*Idee - Prototyp - Proof-of-Principle*

Die Idee zur Konzeptionierung des HIMIX Reaktors zur kontinuierlichen Synthese erfolgte vor dem Beginn dieser Arbeit. Dessen Beschreibung findet sich daher im Kapitel 6.2 wieder. Während dieser Arbeit wurde der erste Prototyp des Reaktors aufgebaut, getestet und mit einem anderen System verglichen. Dies fällt noch in die Entwicklungsphase 1 und gehört zum Proof-of-Principle der Designidee hinter dem HIMIX.

#### 6.4.1 Vergleich verschiedener Mischer zur CdSe Synthese

Zunächst wurden verschiedene Mikromischer im Ofen miteinander verglichen. Vor allem das neu entwickelte Design des SIMM-V4 sollte dabei mit dem länger etablierten HPIMM verglichen werden. Daneben wurde auch ein T-Mischer verwendet und mit den beiden anderen Bauarten aufgetragen.

Alle drei Mischer wurden bei einer Ofentemperatur von 300 °C betrieben. Auf diese Temperatur wurden also auch die Präkursoren vorgeheizt. Die Reaktionszeit wurde jeweils auf drei Niveaus eingestellt, die sich jeweils in etwa um den Faktor 2 unterschieden. Um die Mischer zu vergleichen, werden drei Faktoren herangezogen. Die Partikelgröße, die über Formel 6-2 durch den Exzitonpeak bestimmt wurde, dient am besten dazu die generelle Wachstumsgeschwindigkeit abzuschätzen. Die Fluoreszenzspektren geben einen Überblick in die erzielten optischen Eigenschaften der einzelnen Versuche. Die daraus ermittelte Halbwertsbreite gibt Aufschluss über die Partikelgrößenverteilung der Proben.

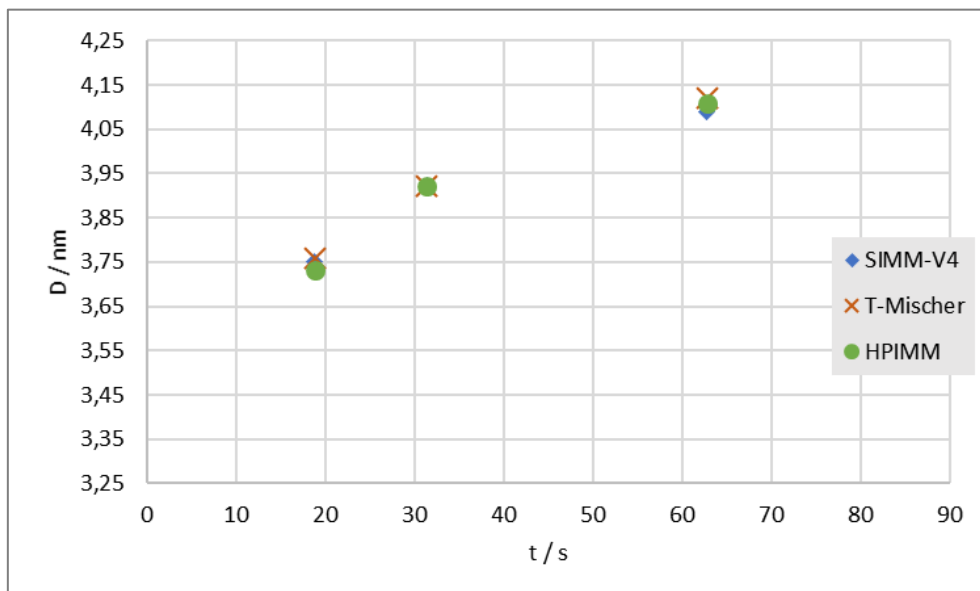


Abbildung 6-13: Partikelgröße von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit; kontinuierlich hergestellt mit drei unterschiedlichen Mixern.

Die Auftragung der Partikelgrößen in Abbildung 6-13 zeigt, dass der Mischertyp bei den gewählten Flussraten nur einen geringen Einfluss auf das Wachstum der Partikel hat. Einzig der T-Mischer zeigt bei zwei von drei Flussraten einen geringfügig größeren Durchmesser als die anderen beiden Mischer. Viel deutlicher ist jedoch der Einfluss der Verweilzeit nach dem Mischer auf die Partikelgröße.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

Auch bei der Betrachtung der Fluoreszenzspektren in Abbildung 6-14 zeigt sich kein deutlicher Unterschied der drei Mischertypen. Die Spektren liegen bei einer bestimmte Verweilzeit für alle drei Mischer gut übereinander. Für die Lage des Exzitons und damit für die Energie der Bandlücke spielt die Wahl des Mikromischer bei den gewählten Flussraten offensichtlich keine Rolle. Mit  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$  bis  $5 \text{ ml min}^{-1}$  wurden die Flussraten für diese Versuchsreihe recht hoch angesetzt, mit den eingesetzten Pumpen sind Flussraten ab  $0,125 \text{ ml min}^{-1}$  praktikabel. Für das untersuchte Intervall ist dennoch auch ein T-Mischer in der Lage Quantum Dots in einer vergleichbaren Größe herzustellen.

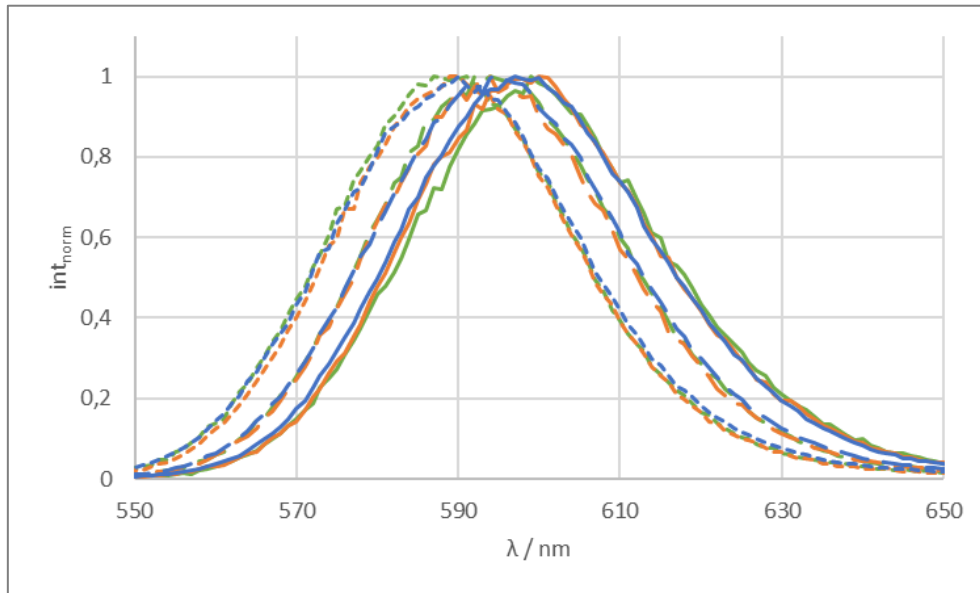


Abbildung 6-14: Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots; kontinuierlich hergestellt mit drei unterschiedlichen Mischern bei je drei Verweilzeiten in einem Ofen. Blau) SIMM-V4; Orange) T-Mischer; Grün) HPIMM; Verweilzeit: —) 63 s; - -) 31 s; - -) 19 s.

In Abbildung 6-14 lässt sich bereits erkennen, dass auch die Halbwertsbreite der Spektren für alle drei Mischer in einer ähnlichen Größenordnung liegt. Dies wird in Abbildung 6-15 noch einmal verdeutlichend dargestellt. Dabei fällt auf, dass im Gegensatz zur Partikelgröße und der Emissionswellenlänge die Abhängigkeit von der Verweilzeit deutlich schwächer ausgeprägt ist. Im Mittel über alle drei Mischer ist die Halbwertsbreite bei langen Verweilzeiten, als bei größeren Partikeln, geringfügig breiter. Der Unterschied ist mit 1 nm jedoch gegenüber der Schwankung zwischen den Mischern nicht signifikant.

Bei der Halbwertsbreite ist der Unterschied zwischen den Mischertypen deutlicher als bei der Partikelgröße. Bei zwei von drei der untersuchten Verweilzeiten führen die beiden Interdigital-Mischer zu einer schmaleren Halbwertsbreite. Dies lässt auf eine engere Partikelgrößenverteilung schließen. Interessanterweise weicht gerade die lange Verweilzeit mit der niedrigsten Flussrate von diesem Trend ab. Auch ist der Unterschied zwischen den beiden Interdigital-Mischern etwa gleich groß, wie der Unterschied zum T-Mischer. Auch hier kann also nicht von einem signifikanten Unterschied zwischen den Mischerbauformen gesprochen werden.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

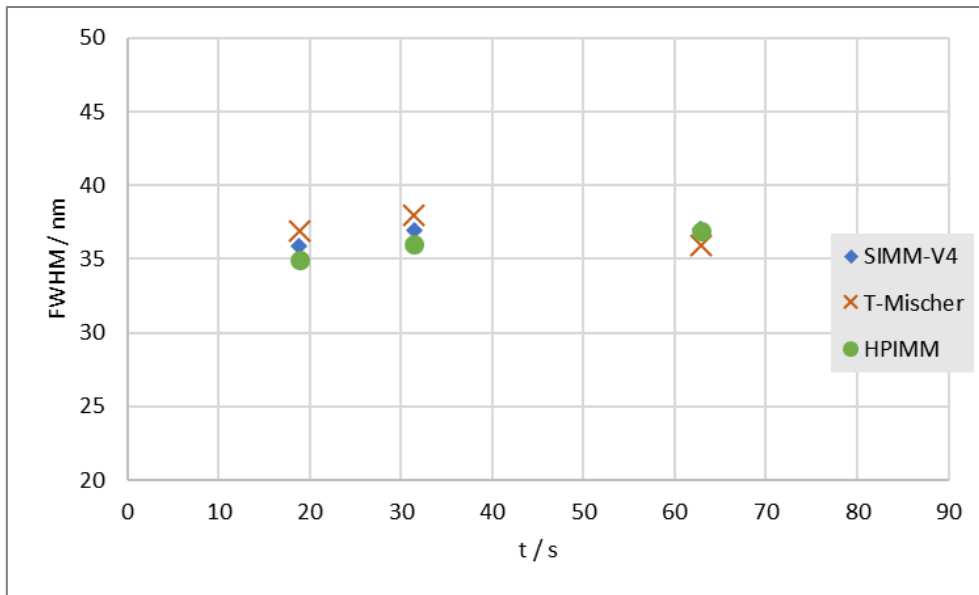


Abbildung 6-15: Halbwertsbreite der Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit; kontinuierlich hergestellt mit drei unterschiedlichen Mischern in einem Ofen.

Als weiterer Faktor wurde auch der Umsatz an Cadmium während der Synthese betrachtet. Dazu wurde über den Partikeldurchmesser, die Absorbanz und den Extinktionskoeffizienten die Stoffmenge an Cadmium in den Partikeln bestimmt. Besonders interessant in Abbildung 6-16 ist, dass die Ausbeute an Cadmium in den Quantum Dots gerade bei der längsten Verweilzeit im Durchschnitt am niedrigsten ausfällt. Je kürzer die Reaktionszeit, desto höher die berechnete Ausbeute für den Durchschnitt aller drei Mischer. Eigentlich wäre zu vermuten, dass bei einer längeren Reaktionszeit mehr Cadmium auf die Partikel aufwächst. Diese Abweichung von der Erwartung lässt vermuten, dass die Bestimmung des Cadmiumgehaltes über die Absorbanz mit der verwendeten empirischen Formel 6-2 und Formel 6-3 nicht problemlos möglich ist. Nichtsdestotrotz lässt sich eine relative Aussage über die Mischer untereinander treffen.

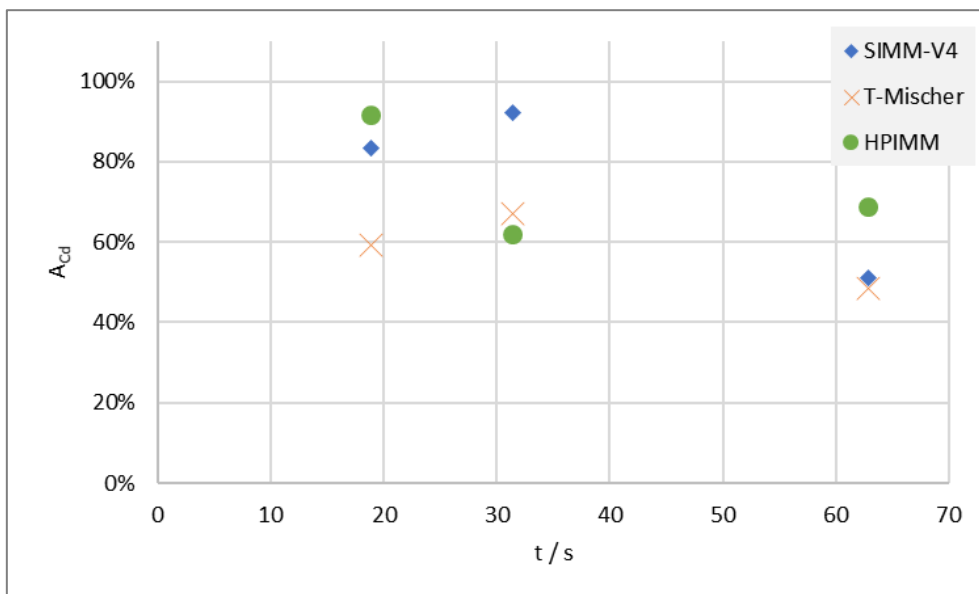


Abbildung 6-16: Ausbeute an Cadmium während der Synthese von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit; kontinuierlich hergestellt mit drei unterschiedlichen Mischern.

Bei allen Verweilzeiten liegt der rechnerisch bestimmte Umsatz von Cadmium im T-Mischer niedriger als bei den beiden Interdigital-Mischern. Auffällig ist jedoch auch, dass die Streuung zwischen den drei

Mischern mit bis zu 30%-Punkten sehr hoch ist. Auch fällt bei jeder Verweilzeit ein Mischer auf, der wie ein Ausreißer gegenüber den anderen beiden wirkt. Bei jeder Verweilzeit ist dies ein anderer Mischer. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass die Ergebnisse der Umsatzbewertung nicht zu stark gewichtet werden sollten.

Der Hauptfokus der vergleichenden Untersuchung an den drei Mischern lag bei den durchgeführten Versuchen auf dem neu entwickelten SIMM-V4. Dieser schneidet im Vergleich mit dem Schwestermodell HPIMM sehr gut ab. Die erzielte Partikelgröße ist bei allen Verweilzeiten nahezu identisch. Auch die Fluoreszenzspektren unterscheiden sich nur im Rahmen der üblichen Schwankung bei der Aufnahme von Lichtspektren. Die erzeugte Halbwertsbreite mit dem neuen Mischerdesign ist geringfügig breiter, mit einer Abweichung von 1 nm jedoch nicht signifikant. Auch die erzielt Ausbeute ist für zwei von drei Verweilzeiten mit dem SIMM-V4 etwas geringer als mit dem HPIMM. Dafür bei der dritten Verweilzeit merklich höher. Weshalb die Ausbeute weiterhin nicht als gewichtiges Argument aufgeführt werden kann. Insgesamt bietet der SIMM-V4 ein sehr gut geeignetes Profil, um als Mischer für die Quantum Dots Synthese zu dienen.

#### 6.4.2 Vergleich verschiedener Heizsysteme als Reaktor für die CdSe Synthese

Da sich der SIMM-V4 als sehr gut geeignet erwies um als Mischer für die Synthese von CdSe Quantum Dots zu dienen, galt es zu überprüfen ob sich die Synthesergebnisse im Ofen und im HIMIX Reaktor vergleichen lassen. Zu diesem Zweck wurde der SIMM-V4 in den HIMIX und in den Ofen eingebaut und Synthesen bei zwei unterschiedlichen Temperaturen und je 3 Verweilzeiten durchgeführt.

Anzumerken ist, dass für den Vergleich die Verweilzeiten auf die gleichen Niveaus eingestellt wurden. Da im HIMIX Reaktor jedoch eine andere Kapillare verbaut wurde, waren die eingestellten Flussraten nicht identisch. Die nötigen Flussraten waren im HIMIX um etwa den Faktor 3 niedriger. Während im Ofen die Flussraten  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $3 \text{ ml min}^{-1}$  und  $5 \text{ ml min}^{-1}$  eingestellt wurden waren es beim HIMIX Reaktor  $0,49 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $0,98 \text{ ml min}^{-1}$  und  $1,63 \text{ ml min}^{-1}$ .

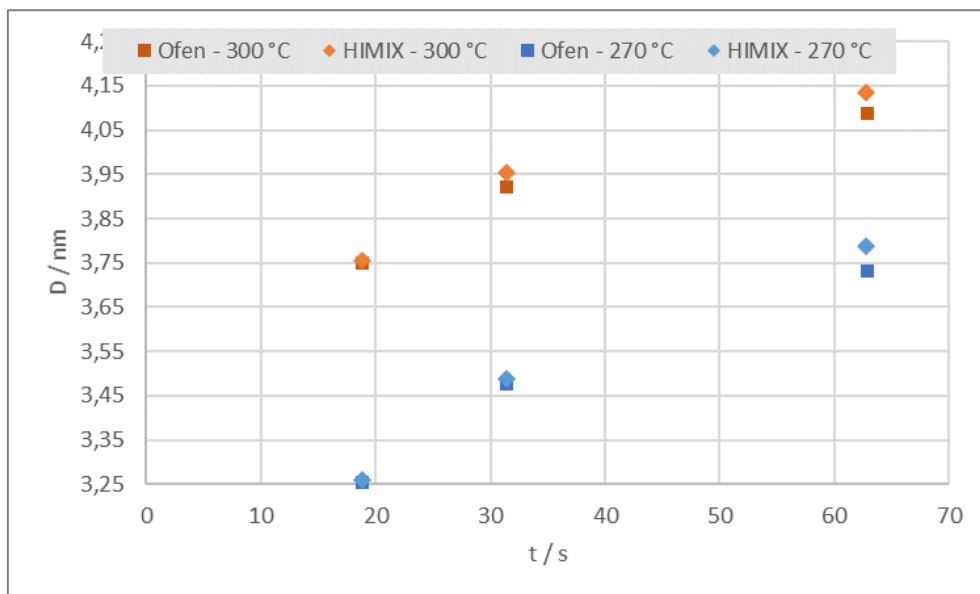


Abbildung 6-17: Partikelgröße von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit, kontinuierlich hergestellt in zwei unterschiedlichen Reaktoren bei zwei Temperaturen.

Verglichen werden wieder die erzeugte Partikelgröße und die Emissionsspektren. Bei der Partikelgröße zeigt sich nur ein geringer Unterschied zwischen den beiden Reaktoren. Dennoch lässt sich ausmachen, dass die Partikel mit dem HIMIX Reaktor geringfügig größer werden als bei gleicher Verweilzeit im Ofen. Dies wird besonders markant, bei längeren Verweilzeiten, also geringeren Flussraten.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

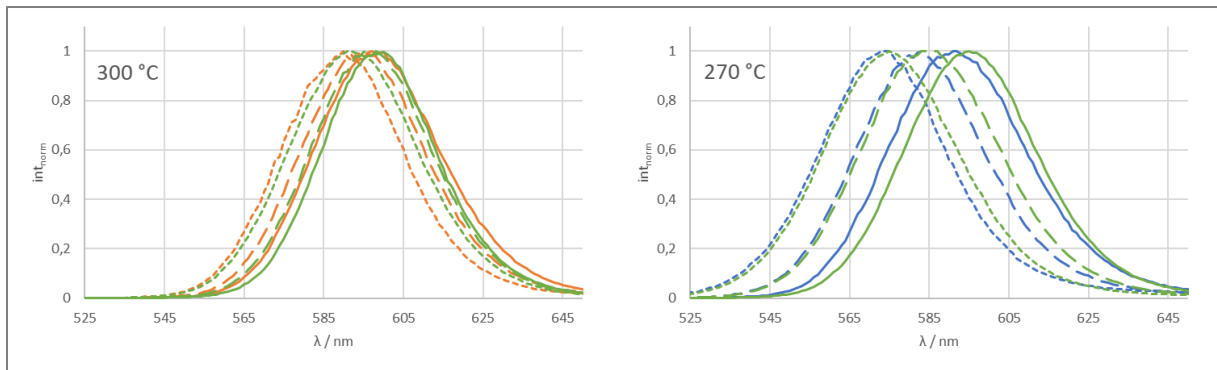


Abbildung 6-18: Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots; kontinuierlich hergestellt mit zwei unterschiedlichen Reaktoren bei je drei Verweilzeiten. Blau + Orange) Ofen; Grün) HIMIX; Verweilzeit: —) 63 s; - -) 31 s; - · -) 19 s.

Diese Beobachtung spiegelt sich auch bei der Betrachtung der Fluoreszenzspektren in Abbildung 6-18 wider. Generell gibt es zwar eine gute Übereinstimmung der Fluoreszenzspektren von Ofen und HIMIX, bei langen Verweilzeiten zeigt sich jedoch ein leichter Versatz des Emissionspeaks. Am deutlichsten ist der Unterschied der Spektren bei der niedrigen Reaktionstemperatur von 270 °C.

Bei den Spektren der Quantum Dots die bei 270 °C erzeugt wurden wird ebenfalls deutlicher, dass sich die erzeugte Halbwertsbreite der beiden Reaktoren unterscheidet. Die Spektren des HIMIX Reaktors sind in Richtung höherer Wellenlängen stärker verbreitert. Bei 270 °C ist die Halbwertsbreite der HIMIX Spektren etwa 5 nm breiter im Vergleich zum Ofen oder zu der Synthese bei höherer Temperatur. Für die Synthese im Ofen lässt sich nicht beobachten, dass die Halbwertsbreite abhängig ist von der Temperatur. Interessant ist auch, dass die Halbwertsbreite im HIMIX mit steigender Verweilzeit abnimmt. Dies ist für beide Temperaturen gültig. Im Ofen lässt sich dies ebenfalls nicht beobachten.

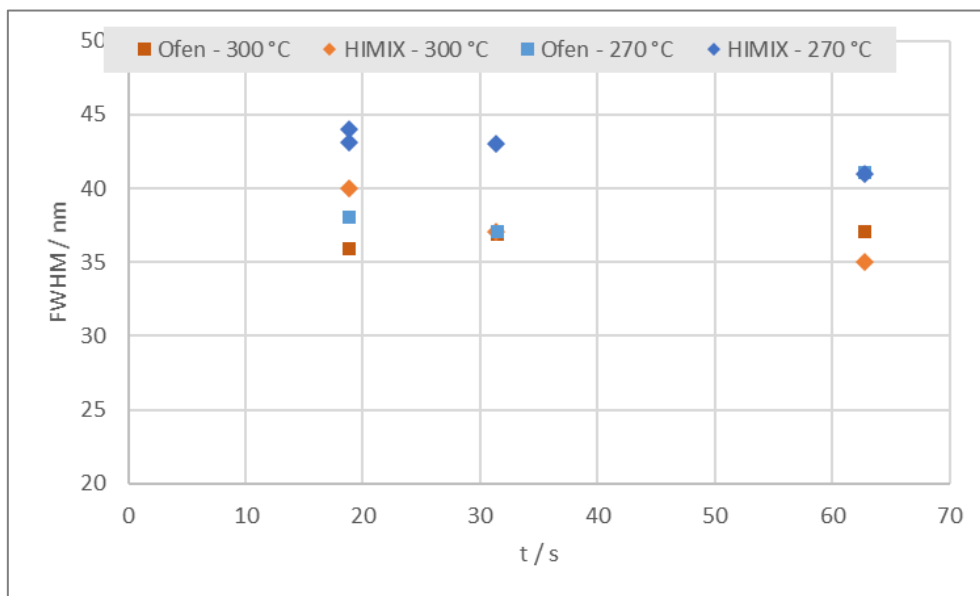


Abbildung 6-19: Halbwertsbreite der Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit; kontinuierlich hergestellt mit zwei unterschiedlichen Reaktoren bei zwei Temperaturen.

Um zu ergründen worauf die breitere Halbwertsbreite des HIMIX Reaktors zurück zu führen ist, wurde der Prozess an sich weiter betrachtet. Für die Analyse der Quantum Dots wurde bei jedem Betriebszustand eine Probe von mehreren ml gesammelt. Das Sammeln einer solchen Probe dauerte zwischen 2 min und 20 min. Dadurch handelt es sich bei diesen Proben nicht um die Abbildung eines exakten Betriebspunktes, sondern um das Mittel über das gesammelte Intervall. Über die Dauer der Probennahme kann es also zu Schwankungen der Prozessparameter kommen. Um zu überprüfen, ob die Prozessstabilität der Grund für die verbreiterte Halbwertsbreite ist, wurde von allen sechs

untersuchten Betriebszuständen im HIMIX neben der großen Probe auch ein einzelner Tropfen von einigen  $\mu\text{l}$  gesammelt und mit der größeren Probemenge verglichen.

Dieser Vergleich ist in Abbildung 6-20 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Annahme bestätigt werden kann, dass die Halbwertsbreite der gesammelten Proben größer ist als die eines einzelnen Tropfens. Dieser Unterschied beträgt bis zu 4 nm. Damit liegt die Diskrepanz in der gleichen Größe wie die Differenz zu den Proben aus der Synthese im Ofen.

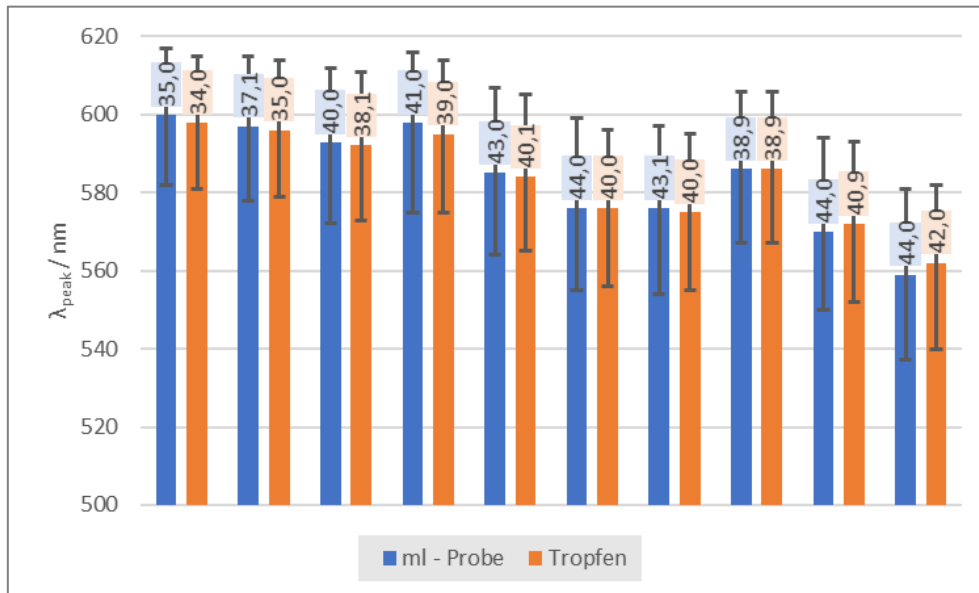


Abbildung 6-20: Position des Fluoreszenzpeaks und Halbwertsbreite von einigen CdSe Quantum Dot Proben hergestellt im HIMIX Reaktor. (Blau) Probenvolumen in ml-Größenordnung; (Orange) Porenvolumen ein Tropfen;  $\ddagger$ ) Halbwertsbreite.

Neben dem Unterschied der Halbwertsbreiten zwischen einem Tropfen und einer größeren Probe, lässt sich auch eine Abweichung der Position des Emissionspeaks ausmachen. Auch dies bekräftigt die These, dass es während des Zeitraums der Probenahme zu Schwankungen kam, welche die genaue Lage des Emissionspeak bzw. die Partikelgröße variieren. Dabei können sowohl Abweichungen zu höheren als auch zu niedrigeren Wellenlängen verzeichnet werden.

Während des Betriebs des Reaktors gibt es zwei Parameter, die vorgegeben werden und bei den es zu Schwankungen kommen kann. Dies sind die Temperatur und die Flussrate. Erstere wird im HIMIX mit vier Heizpatronen eingestellt, die an je einen UR3274U6 Regler der Firma Wachendorff angeschlossen sind. Die Flussrate wird direkt an den beiden Pumpen AZURA P4.1 der Firma Knauer vorgegeben, wo sie durch die Hubfrequenz festgelegt, jedoch nicht zusätzlich gemessen wird.

Für die Synthese im Ofen wurden die gleichen Pumpen verwendet. Die Temperaturregelung erfolgte dagegen über einen eigenen dTron Regler der Firma Jumo der am Ofen angebracht war. Zusätzlich wurde die Temperatur im Mischer und innerhalb des Heizraumes mit Thermoelementen gemessen. Da die Temperaturregelung und der Heizraum den offensichtlichsten Unterschied zwischen den beiden Reaktoren darstellt, wurde der Temperaturverlauf während der Synthese aufgezeichnet und verglichen.

Eine erhöhte Schwankung der Temperatur sollte auch dazu führen, dass die erzeugte Partikelgröße stärker schwankt und dadurch die Größendispersion und somit die Halbwertsbreite zunimmt. Daher lag die Vermutung nahe, dass die Temperatur innerhalb des HIMIX stärker schwankt als im Ofen. Wie in Abbildung 6-21 zu erkennen ist dies nicht der Fall. Im Gegenteil lässt sich an den untersuchten Messtellen für den Ofen eine deutlich stärkere Schwankung der Temperatur ausmachen. Dies gilt sowohl für die Messung direkt innerhalb des SIMM-V4 als auch in besonderem Maße für den

Ofenraum. Darüber hinaus kann beobachtet werden, dass die gewählte Solltemperatur von 300 °C um bis zu 3 °C überschritten wird. Selbst der Mittelwert liegt, innerhalb des betrachteten Intervalls, stets über der Solltemperatur. Die Temperatur im Mischer erhöht sich im selben Intervall nur langsam auf die Solltemperatur.

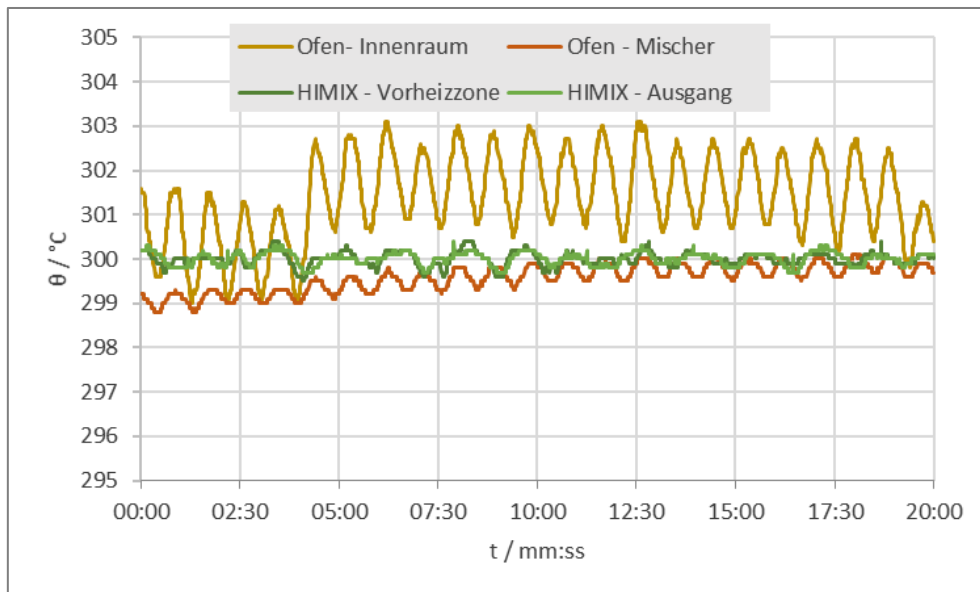


Abbildung 6-21: Temperaturverlauf in Ofen und HIMIX, an je zwei Stellen innerhalb des Reaktors bei einer Solltemperatur von 300 °C.

Die Temperatur im HIMIX wird an den beiden untersuchten Stellen über das gesamte Intervall von 20 min sehr konstant gehalten. Hier offenbart sich ein deutlicher Vorteil des HIMIX Reaktors gegenüber einem Ofen als Heizquelle. Zum einen bieten die beiden Aluminiumplatten, zwischen denen die Kapillare eingebettet ist, einen besseren Wärmespeicher und damit auch Puffer als die Luft innerhalb des Ofens. Zum anderen ist im HIMIX Reaktor eine gezieltere Messung und Regelung der Temperatur möglich. Insgesamt muss ein deutlich kleineres Volumen erhitzt werden und die Temperaturmessung erfolgt punktgenau und an mehreren Stellen im Reaktor.

Eine große Schwankung der Temperatur kann also als Quelle für die erhöhte Halbwertsbreite im HIMIX Reaktor ausgeschlossen werden. Als mögliche Ursache für eine Schwankung der Prozessparameter bleiben also die Volumenströme der Pumpen. Weitere Versuche mit diesen haben gezeigt, dass die AZURA P4.1 mit dem verwendeten viskosen Präkursorlösungen tatsächlich Diskontinuitäten verursachen. Vor allem bei niedrigen Flussraten unter  $1 \text{ ml min}^{-1}$  neigen diese Pumpen zum „Stottern“. Dies führt dazu, dass die eingestellte Flussrate nicht konstant gehalten wird. Über einen längeren Intervall gibt es zwar nur eine gewisse, konstante Abweichung von etwa 10%, doch erfolgt die Förderung eher schubweise. Dies liegt darin begründet, dass diesem Pumpentyp eine Dämpfung der Pumpfrequenz fehlt. Die Konsequenz ist, dass die AZURA P4.1 Pumpen für Synthesen, bei denen es zeitgenau auf exakte Flussraten ankommt, im niedrigen Flussratenbereich nur mäßig geeignet sind. Dennoch sind Kolbenpumpen für diese Anwendung die am besten geeigneten Pumpen, da es durch die engen Kapillaren und die Struktur des statischen Mischers SIMM-V4 zu hohen Druckverlusten im Reaktor kommt. Diese können von Alternativen wie Spritzen- oder Peristaltikpumpen nur schwer bewältigt werden. Deutlich bessere Ergebnisse bei der Synthese lassen sich mit pulsationsärmeren Modellen wie der BlueShadow 40P von Knauer erzielen, wie in Kapitel 6.4.8 gezeigt wird.

Insgesamt zeigt sich der HIMIX Reaktor jedoch als sehr guter Reaktor für die Synthese von Quantum Dots. Es konnte gezeigt werden, dass sich damit die Reaktionstemperatur genauer einstellen lässt als

mit einem Ofen. Gleichzeitig bieten der Reaktor Platz für das gleiche Reaktorvolumen auf kleinerem Raum. Während der Ofen in etwa 1 m<sup>3</sup> an Raum benötigt, ist der HIMIX mit einer Reaktorfläche eines DIN-A4-Blattes und einer Tiefe von weniger als 10 cm als Benchtop-Gerät geeignet.

Damit ist das Proof-of-Principle erfüllt, mit welchem gezeigt werden sollte, dass der HIMIX Reaktor ein valides Mittel für die kontinuierliche Synthese von Quantum Dots darstellt. Für die weiteren Quantum Dots Synthesen in dieser Arbeit wird nur noch der HIMIX Reaktor verwendet. In der nachfolgenden Prozessentwicklungsphase 2 werden die Einflussfaktoren auf die Analyse und die Synthese weiter untersucht.

## Prozessentwicklungsphase 2

Parameteridentifikation - Screening - Analyse

### 6.4.3 Einflussfaktoren auf die Messung der optischen Eigenschaften von CdSe Quantum Dots

Der HIMIX Reaktor sollte entwickelt werden, um eine große Bandbreite des sichtbaren Spektrums mit der Fluoreszenz von CdSe Quantum Dots abdecken zu können. Um diese Fluoreszenzfarbe gezielt einstellen zu können, ist eine online Analytik unabdingbar. Damit diese verwertbar interpretiert werden kann, ist es nötig mögliche Einflussfaktoren zu ermitteln. Nachfolgend werden einige Parameter untersucht, die einen Einfluss auf das Fluoreszenzspektrum von CdSe Quantum Dots zeigen.

#### 6.4.3.1 Einfluss der Temperatur

Der deutlichste Unterschied zwischen der Synthese und einer direkten Anwendung der Quantum Dots liegt in der Temperatur. Während der Synthese herrscht eine Temperatur von 200 °C bis über 300 °C. Dagegen werden Tracer oder LEDs typischer Weise bei Raumtemperatur eingesetzt oder erhitzen sich maximal auf 50 °C. Um den Einfluss der Temperatur auf das Fluoreszenzspektrum zu untersuchen wurden zwei CdSe Quantum Dot Proben in 10 °C Schritten von 25 °C auf 95 °C in Toluol erhitzt. Bei jeder Temperatur wurde ein Fluoreszenzspektrum mit gleicher Anregungswellenlänge aufgenommen.

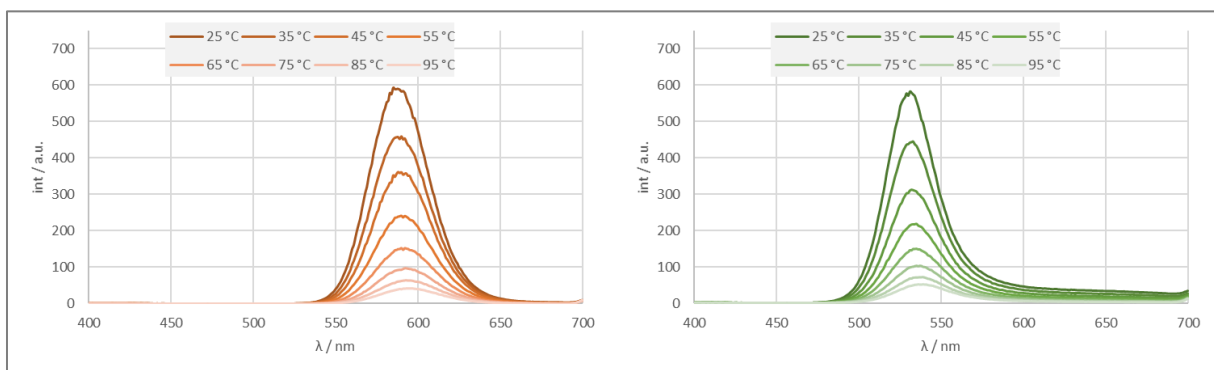


Abbildung 6-22: Fluoreszenzspektren zweier CdSe Quantum Dot Proben bei unterschiedlichen Temperaturen.

Beide Proben zeigen in Abbildung 6-22 das gleiche Verhalten bei einer Temperaturerhöhung. Je höher die Temperatur bei der Messung ist, desto schwächer fällt die Emission aus. In dem Intervall von 25 °C bis 95 °C nimmt die Fluoreszenzintensität bei beiden Proben auf unter 10% der anfänglichen Intensität ab. Weniger deutlich und doch stetig verändert sich bei beiden Proben die Wellenlänge des Peaks. Dies wird deutlicher in Abbildung 6-23 in der die Intensitäten und Positionen der Peaks aufgetragen sind.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

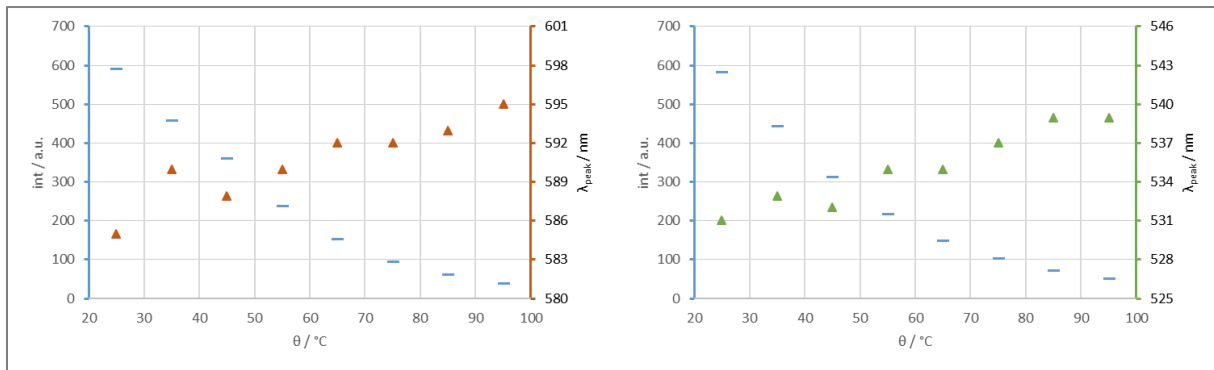


Abbildung 6-23: Peakposition und -intensität zweier CdSe Quantum Dot Proben in Abhängigkeit der Temperatur.

Für beide Proben zeigt sich sowohl für die Intensität als auch für die Peakposition eine klare Abhängigkeit von der Messtemperatur. Die Intensität ist dabei in beiden Fällen quadratisch von der Temperatur abhängig. Diese Abhängigkeit lässt sich für die beiden Proben mit Formel 6-6 beschreiben. In beiden Fällen zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,99.

Formel 6-6: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität  $int$  von CdSe Quantum Dots von der Probentemperatur  $\theta$ .

$$int = 0,096 * \theta^2 - 19,56 * \theta + C$$

$$int = 0,111 * \theta^2 - 20,80 * \theta + C$$

Formel 6-7: Abhängigkeit der Position des Emissionspeaks  $\lambda_{peak}$  von CdSe Quantum Dots von der Probentemperatur  $\theta$ .

$$\lambda_{peak} = 0,12 * \theta + C$$

Die Wellenlänge des Fluoreszenzpeaks dagegen ist linear abhängig von der Temperatur. Beschrieben werden kann diese Abhängigkeit mit Formel 6-7. Wegen einiger Ausreißer durch verrauschte Spektren beträgt das Bestimmtheitsmaß für diese Gleichung nur 0,90. Doch weisen beide Proben trotz der unterschiedlichen Lage der Fluoreszenz die gleiche Abhängigkeit auf. Der Peak verschiebt sich also um etwa 1 nm pro 8 °C Temperaturerhöhung. Ein vergleichbarer Zusammenhang wurde auch von Mangum et al. gefunden. [14]

Die Konstante C ist in beiden Formeln abhängig von der Konzentration der Probe, der Quantenausbeute und den Einstellungen des Messgerätes, wie Anregungswellenlänge, Schlitzgröße und Detektorverstärkung.

Um weiter zu ergründen wodurch sich diese Peakverschiebung ergibt, wurde die orangene Probe noch einmal auf ihr Temperaturabhängigkeit untersucht. Wieder wurde die Temperatur von 25 °C auf 95 °C erhöht. Statt jedoch Schrittweise ein gesamtes Spektrum aufzuzeichnen, wurden sechs Wellenlängen um das Maximum bei Raumtemperatur gewählt und deren Intensität während der Temperaturerhöhung kontinuierlich gemessen.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

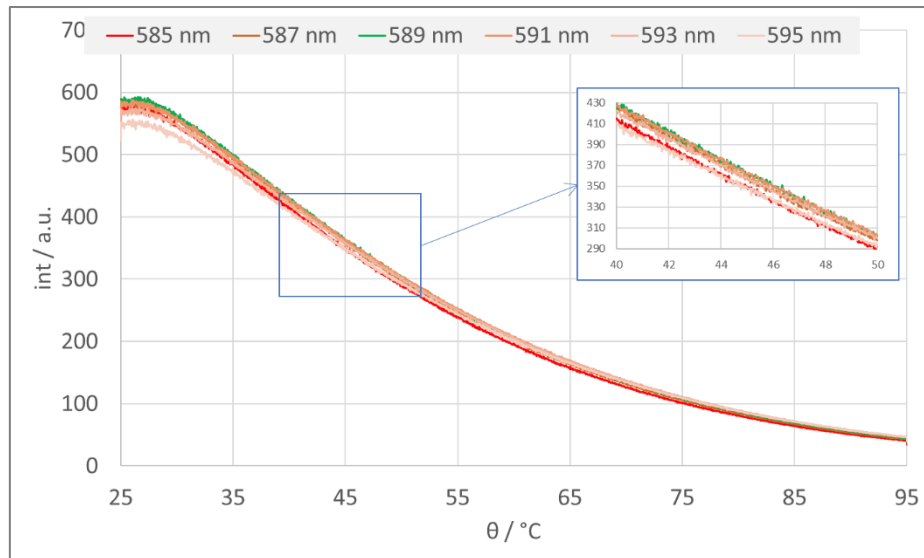


Abbildung 6-24: Fluoreszenzintensität von sechs Wellenlängen einer CdSe Quantum Dot Probe in Abhängigkeit der kontinuierlich veränderten Messtemperatur.

Alle beobachteten Wellenlängen zeigen die oben beschriebene quadratische Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur. Auffällig ist jedoch, dass diese Abhängigkeit nicht für alle Wellenlängen gleich verläuft. Um dies zu verdeutlichen sind die beiden Wellenlängen 585 nm und 589 nm farblich besonders hervorgehoben. Zu Beginn des Versuches bei 25 °C zeigte die grün markierte Wellenlänge 589 nm die höchste Intensität. Etwa zwischen 40 °C und 50 °C kam es jedoch dazu, dass ihre Intensität schwächer wurde als die Intensität bei 591 nm. Im gleichen Intervall war zunächst 595 nm die Wellenlänge mit der schwächsten Intensität. Diese nahm jedoch weniger stark ab, als dies bei 585 nm (rot markiert) der Fall war. Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass die Intensität höherer Wellenlängen weniger stark bei einer Temperaturerhöhung abnimmt. Dies führt zu einer langsamen Verschiebung des Fluoreszenzpeaks hin zu höheren Wellenlängen bei höherer Temperatur.

Um diese Temperaturabhängigkeit der einzelnen Wellenlängen besser definieren zu können, wurden die sechs Wellenlängen nochmals in Stufen von 10 °C variiert. In Abbildung 6-25 ist noch einmal deutlich zu erkennen, dass die Intensität geringerer Wellenlängen stärker abnimmt.

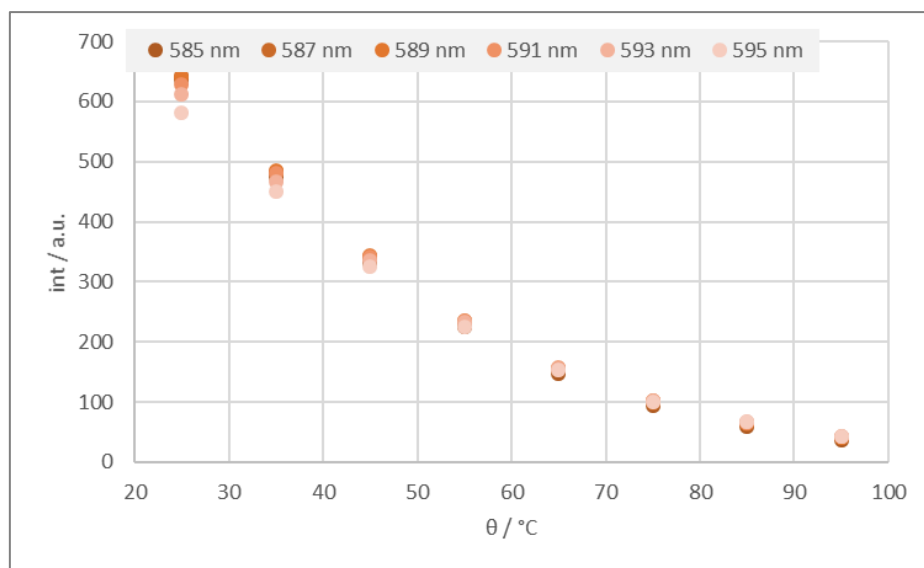


Abbildung 6-25: Fluoreszenzintensität von sechs Wellenlängen einer CdSe Quantum Dot Probe in Abhängigkeit der Messtemperatur.

Auch für die Abhängigkeiten der Intensität der einzelnen Wellenlängen von der Temperatur zeigt sich für alle sechs Wellenlängen bei einem quadratische Fit ein sehr gutes Bestimmtheitsmaß von > 99,9%. Die Koeffizienten dieser quadratischen Anpassungen sind in Tabelle 6-1 zusammengetragen.

Tabelle 6-1: Koeffizienten für die quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von sechs Wellenlängen von der Messtemperatur in der Form:  $int = a_2 * \vartheta^2 + a_1 * \vartheta + C$ .

$\lambda / \text{nm}$	$a_2$	$a_1$	$C$
585	0,126	-23,5	1143
587	0,124	-23,3	1146
589	0,121	-23,0	1140
591	0,117	-22,3	1113
593	0,111	-21,3	1075
595	0,103	-20,0	1019

An dieser Stelle fällt auf, dass die Koeffizienten in Tabelle 6-1 von denen in Formel 6-6 abweichen, obwohl die gleiche Probe untersucht wurde. Dies liegt darin begründet, dass für den Zusammenhang in Formel 6-6 bei einer bestimmten Temperatur die jeweils höchste Intensität verwendet wurde, unabhängig davon welche Wellenlänge diese Intensität zeigte.

Der Peak-Shift von Quantum Dots bei Temperaturerhöhung kann nach den gewonnenen Ergebnissen sehr gut damit erklärt werden, dass der temperaturbedingte Intensitätsverlust ebenfalls von der Wellenlänge abhängig ist. Dadurch, dass die Intensitätsabnahme bei niedrigeren Wellenlängen stärker ausgeprägt ist, kommt es zu einer Rotverschiebung.

Die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz von CdSe Quantum Dots ist seit längerem bekannt und wird bereits genutzt. [45,46] Sie liegt, wie bei anderen Fluoreszenzfarbstoffen, in zunehmendem Quenching begründet. [47] Für CdSe ist vor allem Sauerstoff als Quencher bekannt. Durch den Zusammenstoß mit Quenching-Molekülen kommt es zu einem strahlungslosen Energietransfer. Bei steigender Temperatur kommt es zu stärkerer Diffusion, welche durch die Stokes-Einstein-Gleichung in Formel 6-8 beschrieben werden kann.

Formel 6-8: Stokes-Einstein-Gleichung: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D_J$  von der Temperatur  $T$ , der Viskosität  $\eta$  und dem Teilchenradius  $r$ .

$$D_J = \frac{k_B * T}{6 * \pi * \eta * r}$$

Da mit steigender Temperatur sowohl die Diffusionsgeschwindigkeit der Quantum Dots als auch des Quenchers steigt, zeigt sich eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur. Ebenfalls kann auf den Einfluss des hydrodynamischen Radius in der Stokes-Einstein-Gleichung verwiesen werden. Hier zeigt sich, dass der Diffusionskoeffizient für kleinere Partikel stärker ausgeprägt ist.

Als Konsequenz dieser Versuche kann gezogen werden, dass es sinnvoll ist die optischen Eigenschaften und insbesondere die Fluoreszenz bei einer Temperatur zu untersuchen, die der späteren Anwendung entspricht.

### 6.4.3.2 Einfluss der Konzentration

Für beide Proben, die auf ihre Temperaturabhängigkeit untersucht wurden, wurde auch die Konzentration für die Fluoreszenzmessung variiert. Bei der grünen Probe zeigte sich wie erwartet eine

## Cadmiumselenid Quantum Dots

stetige Zunahme der Intensität mit zunehmender Konzentration. Die orange Probe hingegen zeigt zunächst bei steigender Konzentration ebenfalls eine Zunahme der Intensität, dann jedoch wieder eine Abnahme. Es gibt also eine Unstetigkeit in der Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz dieser Probe.

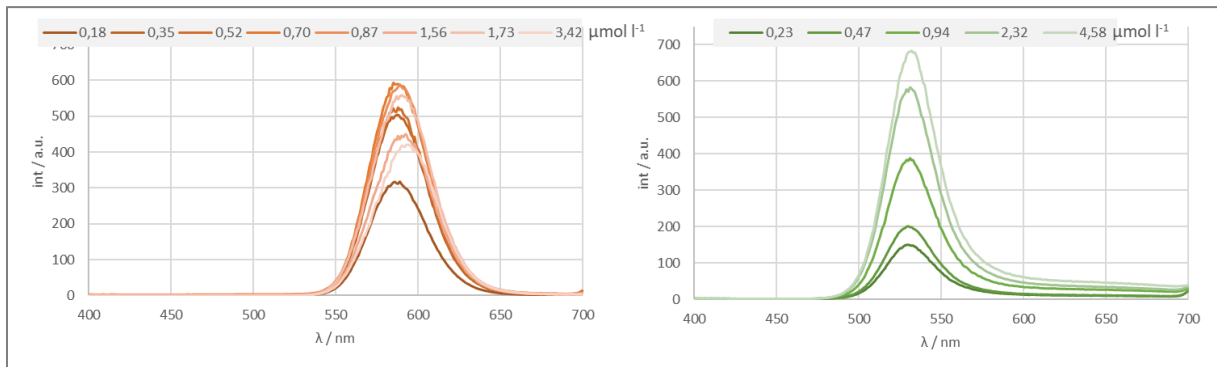


Abbildung 6-26: Fluoreszenzspektren zweier CdSe Quantum Dot Proben bei unterschiedlichen Konzentrationen.

Der Unterschied zwischen den beiden Proben bei Variation der Messkonzentration wird noch deutlicher in Abbildung 6-27. Hierin sind für beide Proben die Intensität und die Wellenlänge des Peaks gegen die Messkonzentration aufgetragen. Für die grüne Probe zeigt sich eine stetige Zunahme der Intensität. Die Peakposition ändert sich nur geringfügig von 530 nm auf 532 nm. Jedoch lässt sich diese Änderung eindeutig ausmachen.

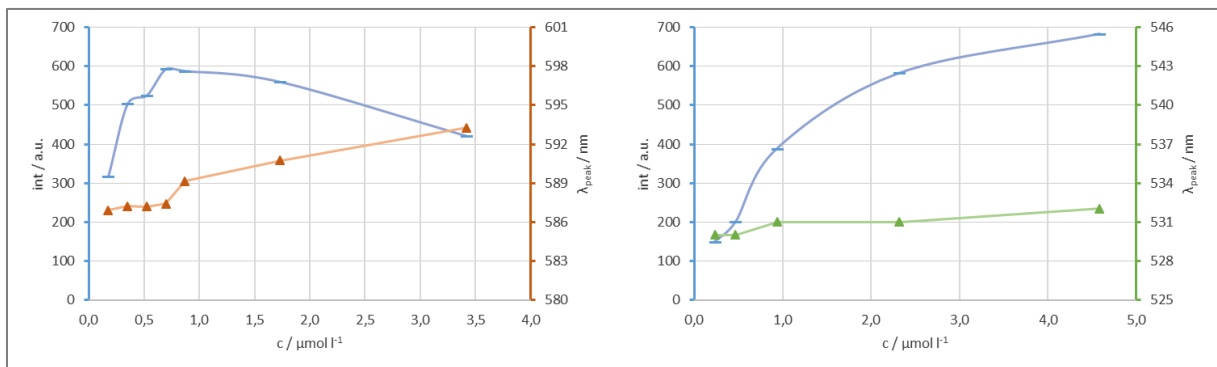


Abbildung 6-27: Peakposition und -intensität zweier CdSe Quantum Dot Proben in Abhängigkeit der Konzentration während der Messung.

Deutlicher ist dagegen der Einfluss der Konzentration bei der orangenen Probe. Bis zu einer Konzentration von  $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$  zeigt sich auch bei dieser ein Anstieg der Intensität. Darüber hinaus nimmt die Intensität wieder ab. Ebenfalls ab dieser Konzentration zu beobachten ist eine starke Veränderung der Peakposition. Bis zu der Konzentration von  $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$  bewegt sich die Peakposition um 587 nm, darüber verschiebt sie sich in größeren Schritten auf bis zu 593 nm. Für beide Proben lässt sich die Intensitätszunahme mit dem logarithmischen Fit in Formel 6-9 mit einem Bestimmtheitsmaß von  $> 95\%$  beschreiben. Für die orange Probe gilt dies allerdings nur bis zu  $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$ .

Formel 6-9: Fluoreszenzintensität  $int$  von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Konzentration  $c$  in  $\mu\text{mol l}^{-1}$ .

$$int = 192,5 * \ln(c) + C$$

Die plötzliche Veränderung in der Konzentrationsabhängigkeit der orangenen Probe kann mit dem Auftreten von Eigenabsorption erklärt werden. Es kann vermutet werden, dass es ab dieser Konzentration dazu kommt, dass die höher energetische Emission der kleineren Partikel innerhalb der Probe von größeren Partikeln reabsorbiert wird. Dadurch kommt es nicht zum Austritt dieser Strahlung

in Richtung Detektor, was sich in einer Reduktion der Intensität äußert. Gleichzeitig lässt sich damit auch die Rotverschiebung des Peaks erklären. Durch die Eigenabsorption tritt weniger Emission im niedrigen Wellenlängenbereich aus der Probe aus und mehr Emission im höheren Wellenlängenbereich wird erzeugt.

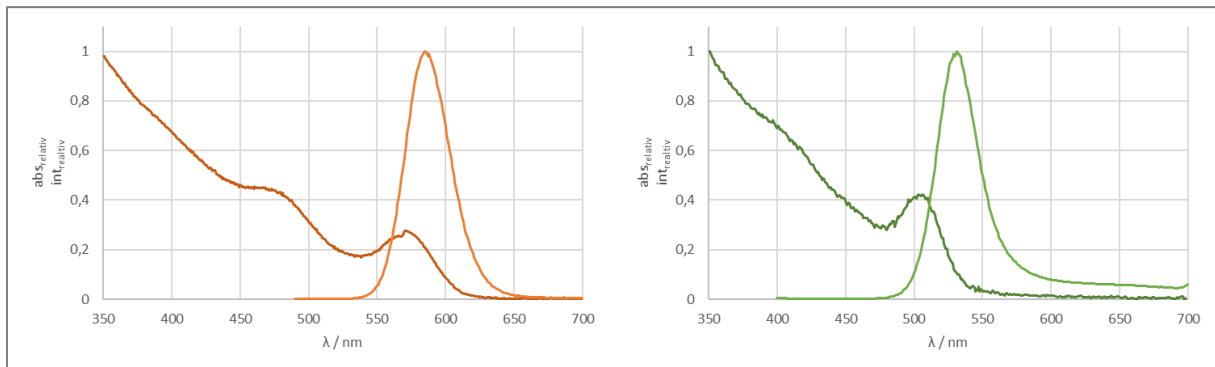


Abbildung 6-28: Extinktions- und Emissionsspektrum zweier CdSe Quantum Dot Proben

Die Möglichkeit zur Eigenabsorption besteht bei Quantum Dots dadurch, dass sich der Emissionspeak und das Extinktionsspektrum stark überlappen, wie in Abbildung 6-28 zu sehen. Das dies im untersuchten Intervall bei der grünen Probe keine Auswirkungen hatte, lässt sich durch zwei Umstände begründen. In Abbildung 6-28 ist zu sehen, dass die Überlappung des Emissions- und des Extinktionsspektrums bei der grünen Probe weniger stark ausgeprägt ist. Daher besteht weniger die Möglichkeit für Eigenabsorption, die Partikel sind transparenter für die eigene Strahlung. Zusätzlich spielt es auch eine Rolle, dass der Extinktionskoeffizient von CdSe Quantum Dots abhängig ist von der Partikelgröße, wie dies beispielsweise Peng et. al. beschrieben. [48] Für die beiden untersuchten Proben bedeutet dies konkret, dass der Extinktionskoeffizient von orange etwa dreimal so hoch ist, wie der Koeffizient der grünen Probe. Die grüne Probe ist also bei gleicher Konzentration optisch weniger dicht. Es ist also zu vermuten, dass es auch bei der grünen Probe bei noch größeren Konzentrationen zu einer Abschwächung der Intensität gekommen wäre und es nur am untersuchten Konzentrationsintervall liegt, dass dieser Effekt bei dieser Probe nicht beobachtet wurde.

Hieraus kann geschlossen werden, dass es für die Untersuchung der Fluoreszenz von CdSe Quantum Dots zielführend ist die Probe ausreichend zu verdünnen. Gemäß den gewonnenen Ergebnissen empfiehlt sich hier eine Messkonzentration von etwa  $0,5 \mu\text{mol l}^{-1}$ .

#### 6.4.3.3 Einfluss der Beleuchtungsdauer

Einige Fluorophore verlieren durch Bestrahlung an Emissionsintensität. Dieser als Photobleaching bezeichnete Effekt ist permanent und nicht reversibel. Er beruht auf der nachhaltigen Zerstörung des Fluorophors durch das Anregungslicht. Für verbreitete Fluorophore wie Fluorescein ist das Phänomen bekannt. [49]

Um zu untersuchen, ob sich die mit dem HIMIX Reaktor hergestellten CdSe Quantum Dots in ähnlicher Weise verhalten, wurde ein Experiment zur Langzeitbestrahlung durchgeführt. Dazu wurden eine Probe rot emittierende CdSe Quantum Dots und Fluorescein als Vergleichsfarbstoff für längere Zeit dauerhaft mit einer blauen LED bestrahlt. Das Emissionsspektrum der beiden Proben wurde währenddessen kontinuierlich gemessen.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

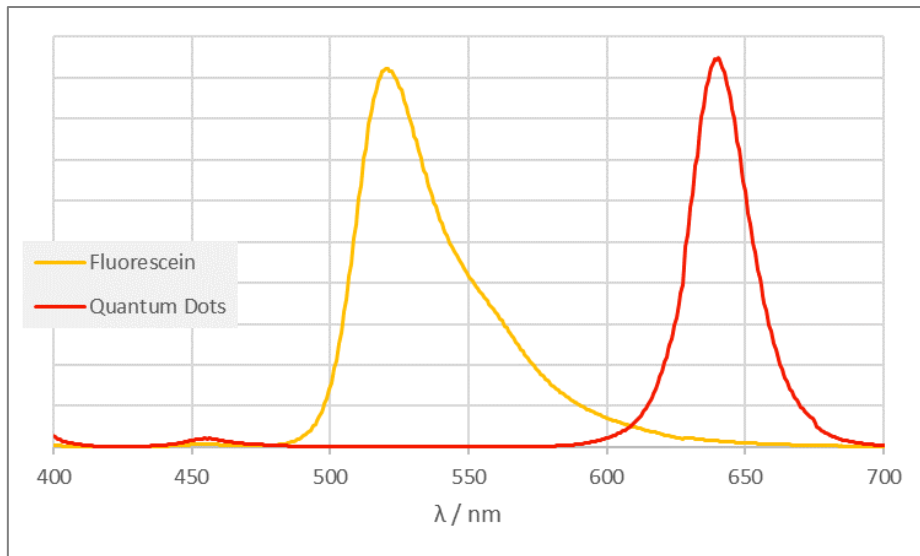


Abbildung 6-29: Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots und Fluorescein.

Für die Beurteilung der Langzeitstabilität wurde die Intensität des jeweiligen Emissionspeak gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Wie in Abbildung 6-29 nachzuvollziehen, liegt der Emissionspeak von Fluorescein bei 520 nm, der Peak der verwendeten Quantum Dots liegt bei 640 nm.

In Abbildung 6-30 ist das Ergebnis dieser Langzeitmessung dargestellt. Während deutlich zu erkennen ist, dass es bei Fluorescein zu einer Abnahme der Fluoreszenzintensität während der Versuchsdauer kam, ist dies für die CdSe Probe nicht zu beobachten. Ganz im Gegenteil nahm die Intensität der Quantum Dots während der Bestrahlung sogar noch zu. Ein Photobleaching für die untersuchten Quantum Dots, wie es andere Gruppen beschrieben, kann also nicht beobachtet werden. [50,51]

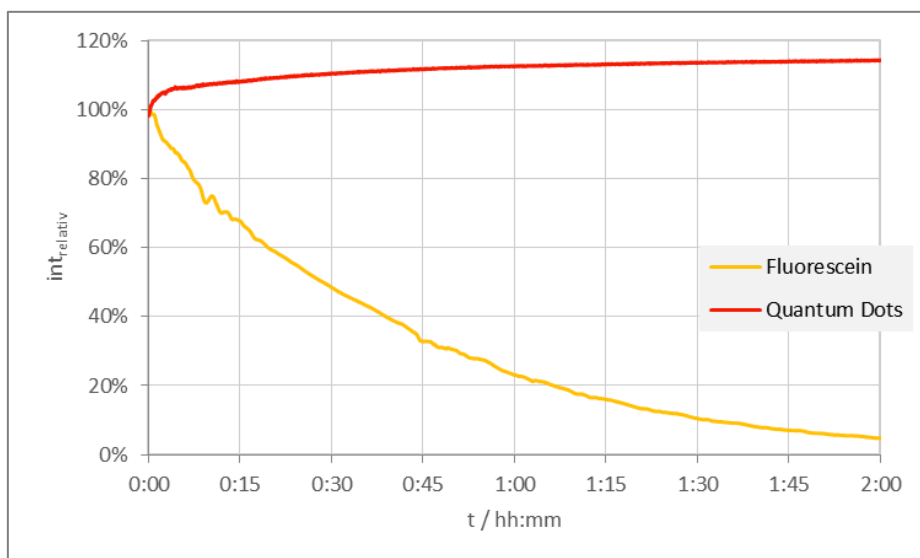


Abbildung 6-30: Fluoreszenzintensität von CdSe Quantum Dots und Fluorescein am jeweiligen Emissionspeak während der Langzeitbestrahlung mit blauem Anregungslicht.

Die Zunahme der Fluoreszenzintensität von Quantum Dots wurde auch von anderen Arbeitsgruppen beschrieben. [52,53] Begründet werden kann dieses Zunahme der Fluoreszenz durch ein Absättigen der trap states an der Oberfläche der Quantum Dots.

Da sich bei sich bei den CdSe Quantum Dots kein negativer Einfluss durch die Bestrahlung mit blauem Licht zeigt, steht einer Anwendung unter andauernder Anregung nichts entgegen.

#### 6.4.3.4 Einfluss des Dispersionsmediums

Ein weiterer bedeutender Unterschied zwischen der Synthese und der Analyse der CdSe Quantum Dots ist das Medium, in dem sie dispergiert sind. Während der Synthese liegen die Partikel stabilisiert mit Ölsäure und TOP in ODE als Lösemittel vor. Für die Analyse werden die Partikel in einem organischen Lösemittel um etwa den Faktor 420 verdünnt, wie in Kapitel 6.4.3.2 beschrieben, auf eine Konzentration von  $0,5 \mu\text{mol l}^{-1}$ . Als Lösemittel für die optische Analytik wird in dieser Arbeit Toluol verwendet.

Wie stark der Einfluss des Lösemittels auf die Fluoreszenzeigenschaften der Quantum Dots ist, wurde in einer Versuchsreihe mit vier organischen Lösemitteln untersucht. Als Lösemittel dienten dabei Toluol, Hexan, ODE und THF. Als Probe wurden die gleichen orangenen CdSe Kerne verwendet wie bereits in den Versuchen zum Einfluss der Temperatur und der Konzentration in den Kapiteln 6.4.3.1 und 6.4.3.2.

Werden die Quantum Dots mit gleicher Konzentration und Anregung in den vier Lösemitteln auf ihre Fluoreszenz analysiert, zeigt sich ein drastischer Unterschied. In Abbildung 6-31 ist zu sehen, dass zwischen den einzelnen Lösemitteln ein Unterschied der Intensität bis zum Faktor 60 vorliegt. Die höchste Intensität weisen die Kerne dabei in Hexan auf. Gefolgt wird dieses von Toluol, welches jedoch nur 64% der Intensität von Hexan erreicht.

Deutlich schlechter emittieren die Quantum Dots in den Lösemitteln ODE und THF. Hierin beträgt die Intensität nur noch 11% bzw. 1,7% der Intensität in Hexan. Dies ist besonders deshalb interessant, weil die Synthese in ODE durchgeführt wird.

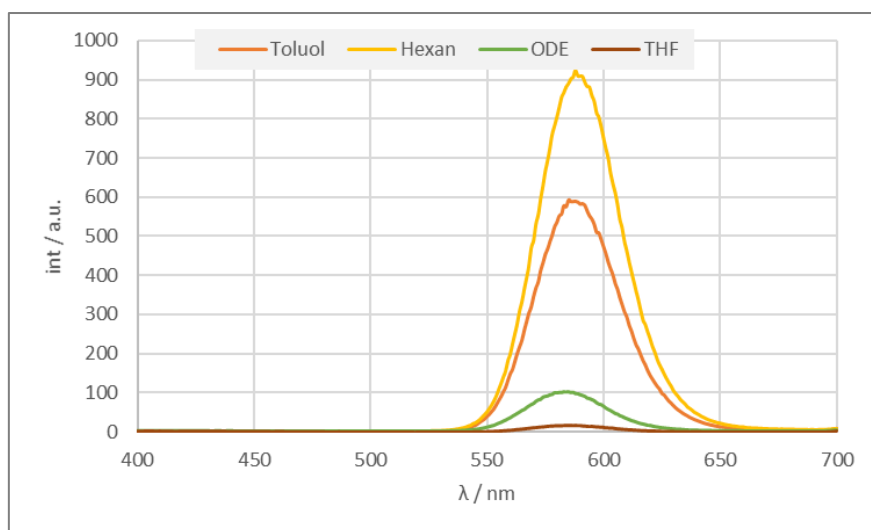


Abbildung 6-31: Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots mit einer Konzentration von  $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$  in verschiedenen Lösemitteln.

Neben der Intensität in den einzelnen Lösemitteln ist auch die Position des Peaks interessant. Auch diese ist trotz gleicher Konzentration und Temperatur in den vier Lösemitteln nicht identisch. Zwischen Hexan und Toluol gibt es mit 588 nm und 587 nm nur eine geringe Differenz, die auch durch das Rauschen des Spektrums bedingt sein kann. In THF und ODE hingegen ist der Peak mit 585 nm und 583 nm erkennbar blauverschoben.

In Abbildung 6-32 ist die Peakposition in den vier Lösemitteln für Messungen bei Temperaturen zwischen  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  aufgetragen. Wie bereits in Kapitel 6.4.3.1 zeigt sich auch hier erneut eine Verschiebung des Fluoreszenzpeaks hin zu längeren Wellenlängen bei einer Erhöhung der Temperatur.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

Dies wird uneingeschränkt in den drei sehr unpolaren Lösemitteln Hexan, Toluol und ODE beobachtet. In THF hingegen zeigt sich bei moderaten Temperaturen kaum ein Einfluss auf die Peakposition, bei Temperaturen über 50 °C jedoch ist die Intensität so gering, dass der Peak nicht mehr eindeutig bestimmt werden kann.

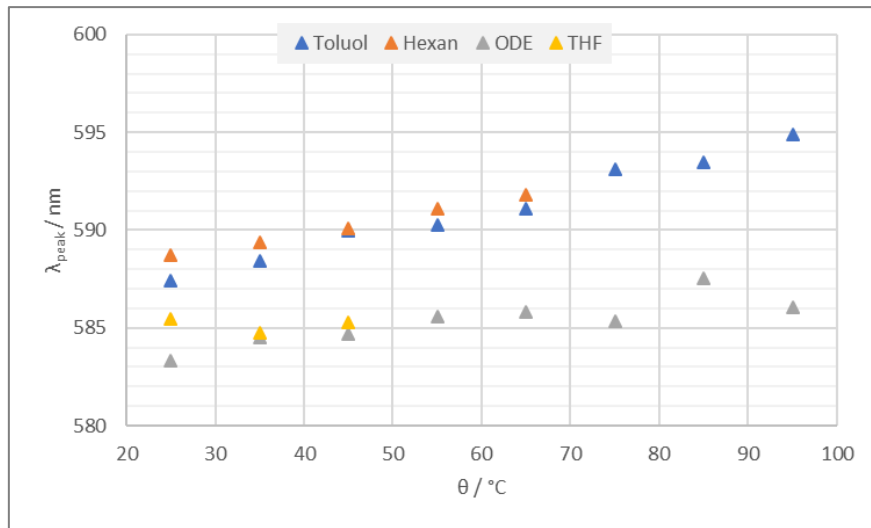
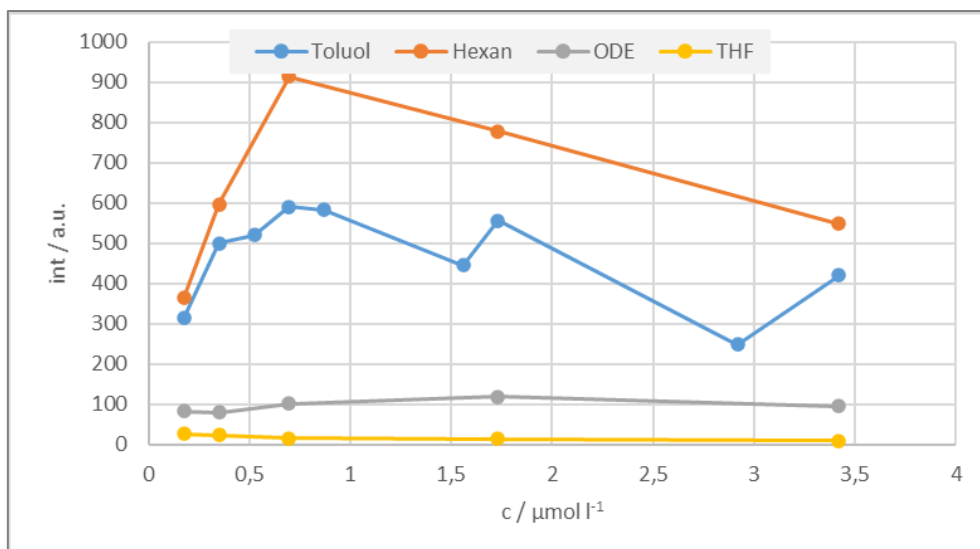


Abbildung 6-32: Temperatureinfluss auf die Position des Fluoreszenzpeaks einer CdSe Quantum Dot Probe in verschiedenen Lösemitteln.

In Hexan und Toluol ist neben der Ähnlichkeit der Peakposition auch die Steigung bei der Veränderung der Peakposition nahezu identisch. In ODE ist die Veränderung der Peakwellenlänge pro °C etwas flacher. Jedoch ist auch hierin die Intensität bei höheren Temperaturen sehr gering, so dass die Bestimmung eines Peaks durch Rauschen erschwert ist.

Ebenfalls in allen drei unpolaren Lösemitteln wiederzufinden ist der quadratische Zusammenhang der Intensität mit der Temperaturerhöhung. Für THF kann hier auf Grund der wenigen Datenpunkte keine qualifizierte Aussage getroffen werden.



Der Einfluss der Konzentration auf die Intensität und die Peakposition wurde neben Toluol auch in den anderen drei Lösemitteln untersucht. Hexan, Toluol und ODE zeigen dabei wieder ein sehr ähnliches Bild. Mit steigender Konzentration nimmt die Intensität zunächst zu, bevor sie ab einer Konzentration von etwa 0,7 μmol l<sup>-1</sup> wieder abnimmt. Bei ODE ist dieser Scheitelpunkt der maximalen Intensität

etwas zu höheren Konzentrationen verschoben. Allen gemeinsam ist jedoch die stetige Verschiebung des Fluoreszenzpeaks hin zu höheren Wellenlängen bei steigender Konzentration wie dies deutlich in Abbildung 6-33 zu sehen ist.

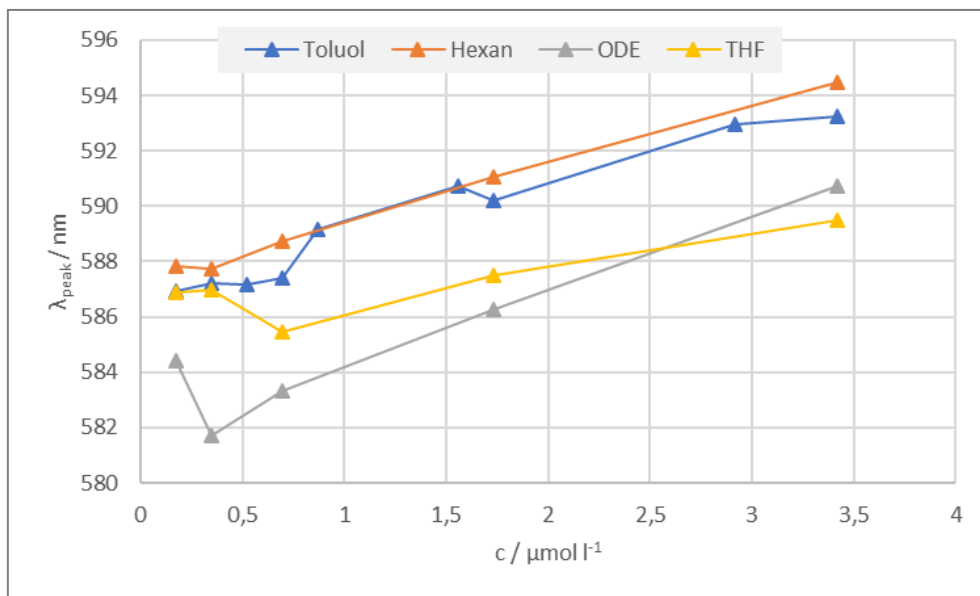


Abbildung 6-33: Konzentrationseinfluss auf die Position des Fluoreszenzpeaks einer CdSe Quantum Dot Probe in verschiedenen Lösemitteln.

THF bildet auch hier eine Ausnahme zu den anderen drei Lösemitteln. Auch hierin findet eine Verschiebung des Fluoreszenzpeaks statt, diese ist jedoch deutlich weniger stark ausgeprägt als in den anderen Lösemitteln. Noch auffälliger ist, dass die Intensität in THF mit zunehmender Konzentration stetig abnimmt. Die höchste Intensität wurde in THF also bei der geringsten Konzentration gemessen.

Die Versuche in verschiedenen Lösemitteln haben gezeigt, dass diese einen großen Einfluss auf die Fluoreszenzeigenschaften von CdSe Quantum Dots aufweisen. Dies wurde in den letzten Jahren ebenfalls von anderen Gruppen beobachtet. [54,55] Nicht nur die Intensität der Emission und damit auch die Quantenausbeute können durch das Lösemittel beeinflusst werden, sondern auch die Wellenlänge und damit die Leuchtfarbe der Quantum Dots. Die Partikel zeigen also einen gewissen solvatochromen Effekt, bei dem die Emission umso energiereicher ist, je polarer das Lösemittel ist. Dies wurde auch von anderen Gruppen beobachtet. [56]

Hexan hat sich in dieser Serie als das beste Lösemittel für die Messung hoher Intensitäten gezeigt. Dennoch wurde in der weiteren Arbeit auf Toluol als Lösemittel für die Analysen zurückgegriffen, da dieses bei Raumtemperatur einen niedrigeren Dampfdruck aufweist.

Was in dieser Arbeit nicht untersucht wurde ist ob der Einfluss der Lösemittel nur wirksam wird, während die Quantum Dots darin dispergiert sind, oder ob sich ein nachhaltiger Einfluss zeigt. So wurden die jeweiligen Proben nach der Messung in THF, ODE oder Hexan nicht erneut niedergeschlagen und in Toluol, dem Standard bei den sonstigen Messungen, redispersiert.

Wichtig zu bemerken ist, dass sich bei Ibaouf et al. kein Lösemittleinfluss auf das Extinktionsspektrum beobachten ließ. [54] Dem widersprechend wurde bei Thuy et al. ein markanter Lösemittleinfluss auf die Lage des Exzitonpeaks festgestellt. [Quelle]

### 6.4.3.5 Einfluss des Down-Stream-Processing

Nach der Synthese im HIMIX Reaktor liegen die CdSe Quantum Dots in ODE mit einem Überschuss an Tensiden, Nebenprodukten und restlichen Präkursoren vor. Damit sie weiter verarbeitet werden können, müssen sie von diesen aufgereinigt werden. Die typische Methode, um die Quantum Dots aufzuarbeiten, ist die Fällung mittels Zugabe eines polaren Lösemittels, anschließender Isolation durch Dekantieren des Lösemittelüberstands gefolgt von der Redispergierung im gewünschten Medium. Ob die Fluoreszenzeigenschaften durch diese Behandlung beeinflusst werden, wurde in einer Versuchsreihe untersucht.

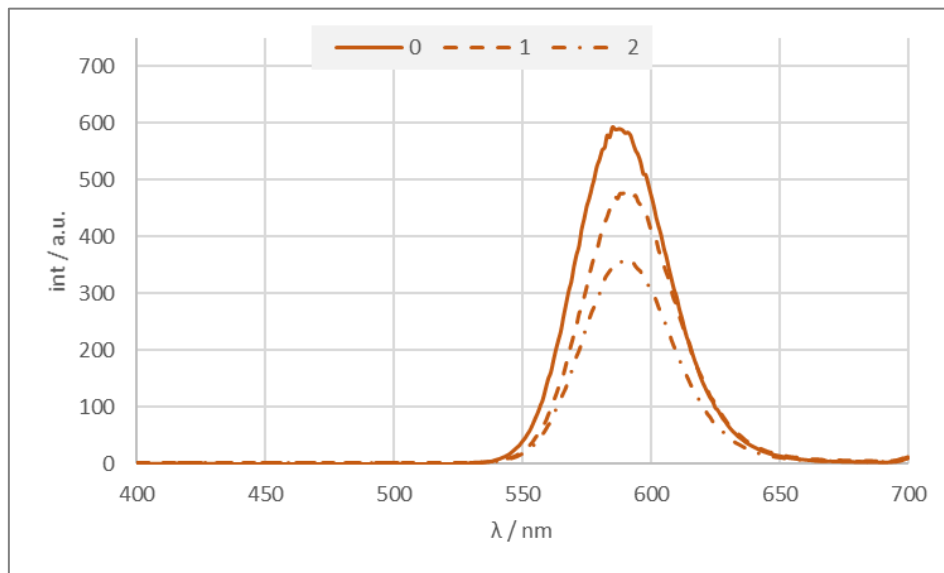


Abbildung 6-34: Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Anzahl der durchgeführten Aufreinigungen durch Fällung und Redispergierung.

Ein Aliquot einer CdSe Quantum Dot Probe wurde dazu unaufgereinigt in Toluol verdünnt. Das gleiche Volumen wurde einmal mit der beschriebenen Methode aufgereinigt und ein weiteres Aliquot wurde zweimal nacheinander aufgereinigt. Anschließend wurden alle Proben im gleichen Volumen Toluol verdünnt und auf ihre Fluoreszenzeigenschaften untersucht.

Klar zu erkennen ist in Abbildung 6-34, dass die Fluoreszenzintensität mit jedem Aufreinigungsschritt abnimmt. Nach der ersten Niederschlagung beträgt die Intensität noch etwa 80% des unaufgereinigten Wertes, nach der zweiten Aufreinigung sinkt die Intensität weiter auf 60%. Es ist also davon auszugehen, dass es während der Fällung und Redispergierung zu einem Verlust an Quantum Dots kommt. Da dieser Verlust bei beiden Reinigungsschritten beobachtet wird, kann daraus geschlossen werden, dass bei jedem Reinigungsschritt ein bestimmter Prozentteil nicht in die neu dispergierte Phase überführt wird. Dabei ist unklar, ob die Partikel bereits beim Niederschlagen verloren gehen oder erst beim Redispergieren.

Möglich sind folgende Gründe für den Verlust der Quantum Dots:

- Ein Teil der Partikel wird nicht niedergeschlagen und daher mit dem Überstand dekantiert.
- Ein Teil der Partikel wird zwar niedergeschlagen, lässt sich jedoch nicht redispergieren.

Für den ersten Punkt ist es der Fall, dass sich ein Gleichgewicht zwischen niedergeschlagenen und dispergierten Quantum Dots bildet. Obwohl sich der Überstand nach Zugabe des Anti-Solvent als klar und farblos darstellt, ist es möglich, dass darin noch ein gewisser Teil an Partikel dispergiert ist. Nach der Theorie des gröÙenselektiven Fällung (SSP) schlagen sich hierbei vermehrt die großen Partikel

nieder und die kleineren bleiben dispergiert. [57,58] Das würde dazu führen, dass nach dem Redispersieren die mittlere Größe der Quantum Dots größer geworden ist, die Emissionswellenlänge wäre rotverschoben. Dies wird bei den durchgeführten Versuchen beobachtet. Der Überstand wurde an dieser Stelle nicht auf seine Emission oder seinen Partikelgehalt hin untersucht. Die Gegenprobe für den Verbleib von kleinen Partikeln im Überstand fehlt daher.

Der zweite aufgeführte Punkt wäre dann erfüllt, wenn es durch die Fällung ebenfalls dazu kommt, dass Stabilisatoren von der Oberfläche gewaschen würden. Wieder ist hierfür ein Gleichgewicht verantwortlich und zwar zwischen gelösten und adsorbierten Tensidmolekülen. Nach dem Dekantieren des Überstandes wäre hierbei die Belegung der Quantum Dots mit Stabilisator nicht mehr ausreichen, um alle Partikel zu redispersieren. Es bliebe ein ungelöster Rückstand zurück. Da für die vollständige Belegung kleinerer Partikel weniger Stabilisator benötigen wird als für größere, sollten sich die kleine Partikel besser redispersieren lassen. Es käme dadurch zu einer Blauverschiebung der Emissionswellenlänge. Dies wird bei den Versuchen nicht beobachtet.

Es ist durch die Erkenntnisse davon auszugehen, dass die Abnahme der Intensität während der Aufreinigungsschritte durch den Verlust an Partikeln bedingt ist. Diese verbleiben bei der Fällung innerhalb des Überstandes und werden verworfen. Um diesen Verlust zu minimieren, kann die Zusammensetzung der Solvent-Antisolvent-Mischung noch weiter in Richtung Antisolvent verschoben werden. Die Fällung der Partikel im Sinne einer SSP wird in Kapitel 6.4.6 eindringlicher untersucht. Der Einfluss von Tensiden auf bereits niedergeschlagene Quantum Dots wird in Kapitel 6.4.3.6 näher erläutert.

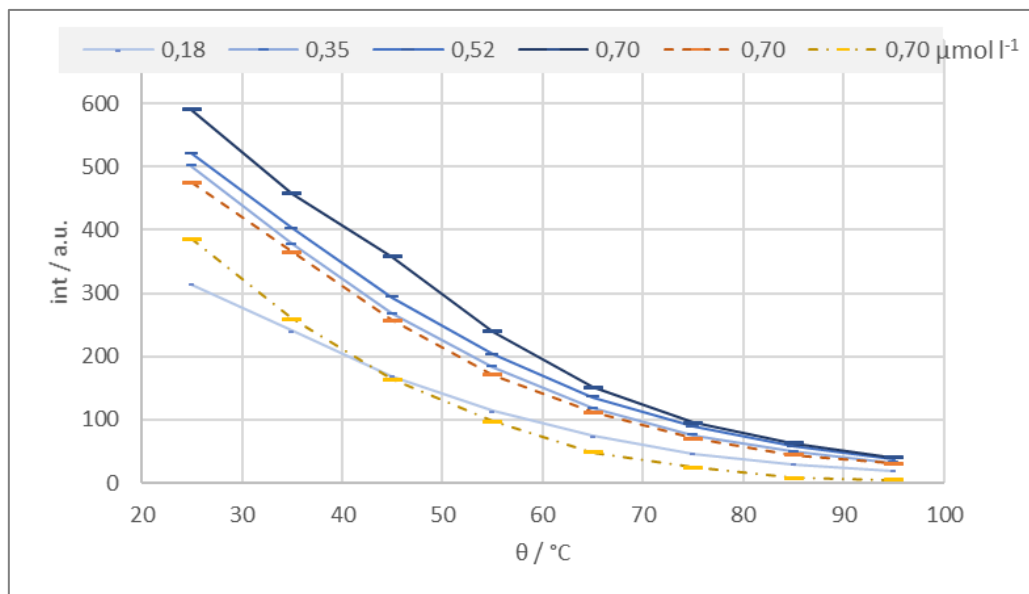


Abbildung 6-35: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität von aufgereinigten CdSe Quantum Dots im Vergleich mit unaufgereinigten Proben verschiedener Konzentration. —) unaufgereinigt; - -) 1x gereinigt; - - -) 2x gereinigt.

Das Verhältnis der Intensitäten der drei Proben lässt nicht direkt auf die Menge der verlorenen Quantum Dots rückschließen, da sich in Kapitel 6.4.3.2 gezeigt hat, dass die Intensität nicht linear von der Konzentration abhängt, sondern bis zu einer Konzentration von  $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$  logarithmisch ansteigt. Mit Formel 6-9 wird für die beiden Aufreinigungsschritte eine Konzentration von  $0,37 \mu\text{mol l}^{-1}$  und  $0,20 \mu\text{mol l}^{-1}$  berechnet. Werden in Abbildung 6-35 die Temperaturverläufe der Intensitäten dieser beiden aufgereinigten Proben mit unaufgereinigten Messungen der gleichen Quantum Dots in verschiedenen Konzentrationen verglichen, zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den beiden

berechneten Konzentrationen. Durch Aufreinigung der Quantum Dot Probe geht also mit dem verwendeten Reinigungsprotokoll bei jedem Reinigungsschritt etwa die Hälfte der Partikel verloren.

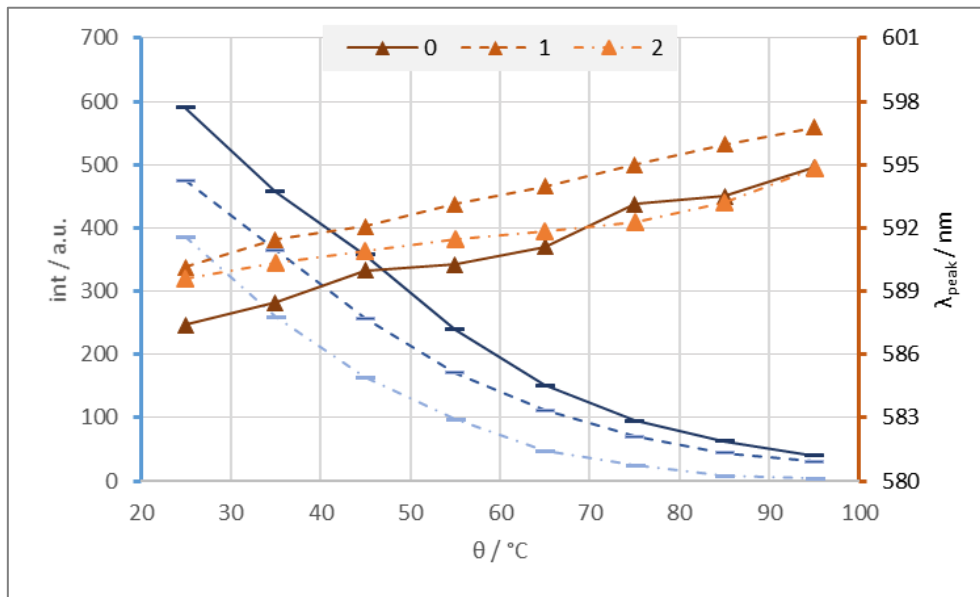


Abbildung 6-36: Einfluss der Temperatur auf die Position und Intensität des Fluoreszenzpeaks einer CdSe Quantum Dot Probe nach unterschiedlich vielen Reinigungsschritten durch Fällung und Redispersierung.

Neben der Veränderung der Intensität verschiebt sich auch die Peakposition durch die Aufreinigung. Durch den Verlust kleinerer Partikel während der Fällung wird das Spektrum durch die erste Reinigung um etwa 3 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Bei der zweiten Aufreinigung ist dagegen keine weitere Verschiebung zu beobachten. Die Temperaturabhängigkeit der CdSe Quantum Dots wird durch die Aufreinigung kaum beeinflusst. In Abbildung 6-36 ist gut zu erkennen, dass sich auch nach der Aufarbeitung die Intensität der Emission quadratisch bei Temperatursteigerung reduziert. Auch die Position des Emissionspeaks verschiebt sich nach der Aufarbeitung weiterhin mit zunehmender Temperatur hin zu längeren Wellenlängen. Die Steigung dieser Peakverschiebung flacht durch einmaliges Aufreinigen etwas ab, bei der zweiten Aufreinigung ist diese Abflachung deutlich markanter. Eine mögliche Begründung hierfür ist, dass jeder Reinigungsschritt zu einem Verlust kleiner Partikel und damit zum Verlust des blauen Anteils des Emissionsspektrums führt. Das Spektrum wird also nicht nur rotverschoben, sondern auch etwas schmaler. Die Halbwertsbreite sinkt von ursprünglich 42,4 nm nach einmaligem Reinigen auf 41,9 nm und nach weiterem Reinigen auf 40,9 nm.

Die Erkenntnisse dieses Kapitels zeigen, dass die Aufreinigung einen signifikanten Eingriff auf die Zusammensetzung einer Probe und damit auf die optischen Eigenschaften hat. Zwar bewirkt ein Reinigungsschritt mittels Fällung eine geringfügige Reduktion der Halbwertsbreite und des Fluoreszenzpeaks, doch geht dies einher mit einem Verlust an Partikeln und damit an Intensität. Die Konzentration einer Probe sollte daher nach dem Aufreinigen unbedingt erneut bestimmt werden. Dies gilt auch für das Emissionsspektrum, da durch die Aufreinigung mit einer Verschiebung des Peaks gerechnet werden muss. Diese Ergebnisse verdeutlichen, wie schwer es ist, Quantum Dots einer bestimmten Wellenlänge für eine Anwendung herzustellen, da sich die Fluoreszenzfarbe allein durch das Down-Stream-Processing ändern kann.

#### 6.4.3.6 Einfluss der Stabilisatoren

Die Tenside, die während der Quantum Dot Synthese eingesetzt werden, dienen nicht nur dazu die Partikel zu stabilisieren. Sie haben auch Einfluss auf die Größe und die Form der Partikel. Darüber

hinaus ist bekannt, dass die verwendeten Liganden auch nach der Synthese direkten Einfluss auf die optischen Eigenschaften von Quantum Dots zeigen. [24–26]

Auch für diese Arbeit wurde der Einfluss von zwei gängigen Stabilisatoren auf CdSe Quantum Dots untersucht. Dazu wurden die Partikel zunächst zweimal durch Fällung und Redispersierung aufgereinigt und anschließend mit verschiedenen Mengen der beiden Tenside versetzt. Als Tenside wurden OIAM und TOP getestet.

#### 6.4.3.6.1 Oleylamin

Das kationische Tensid OIAM kann, neben anderen langkettigen primären Aminen, während der Synthese von Quantum Dots eingesetzt werden. [59] Mit primären Aminen stabilisierte Partikel zeigen üblicherweise gute Quantenausbeuten. [24] Für die Synthese der untersuchten CdSe Quantum Dots im HIMIX Reaktor wurde kein OIAM verwendet. Hierbei kamen nur Ölsäure und TOP zu Einsatz. Dennoch wurde untersucht, ob sich die optischen Eigenschaften nach dem Aufreinigen der Partikel durch OIAM beeinflussen lassen.

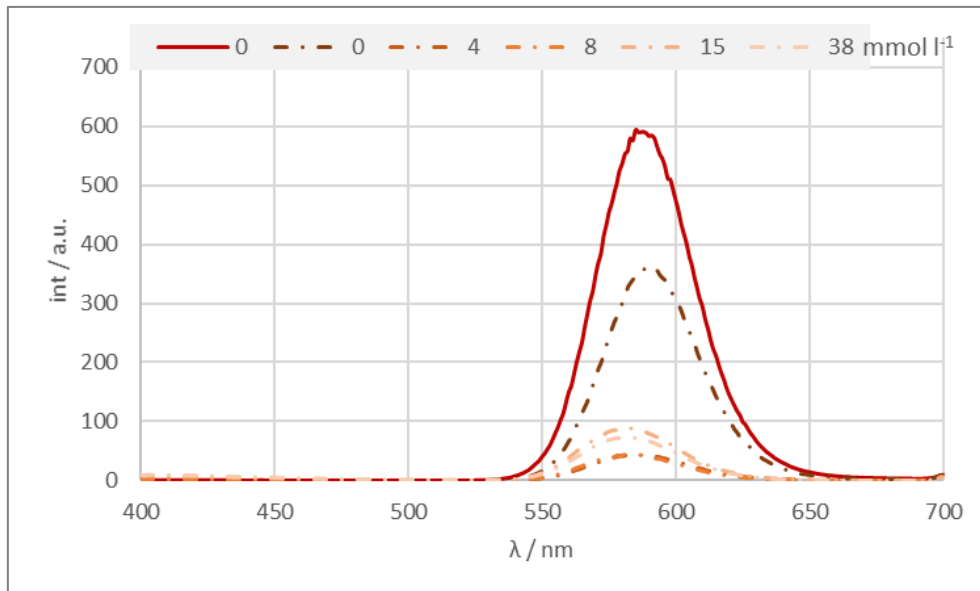


Abbildung 6-37: Einfluss der OIAM-Zugabe auf die Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots einer Konzentration von  $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$ . —) unaufgereinigt; --) zweifach aufgereinigt.

Die Betrachtung der Spektren in Abbildung 6-37 zeigt eindeutig, dass sich durch die Zugabe von OIAM zu aufgereinigten CdSe Quantum Dots keine Verbesserung der Fluoreszenzintensität einstellt. Ganz im Gegenteil nimmt die Intensität nach der ersten Zugabe sogar drastisch ab. Die weitere Erhöhung der OIAM Konzentration führt dann jedoch zu keiner weiteren Abnahme. Gleichzeitig wird die Peakposition zu kürzeren Wellenlängen blauverschoben. In Abbildung 6-38 ist gut zu erkennen, dass der Emissionspeak durch die Aufreinigung wie zuvor beschrieben zunächst rotverschoben wird. Die Zugabe von OIAM wirkt dieser Verschiebung wieder entgegen. Mit jeder Zugabe verschiebt sich das Maximum der Emission zwischen 2 nm und 4 nm zu kürzeren Wellenlängen.

Bei einer Temperaturerhöhung verhalten sich die Proben wie vor der Aufreinigung. Die Peakposition verschiebt sich also um etwa 1 nm pro 8 °C hin zu längeren Wellenlängen.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

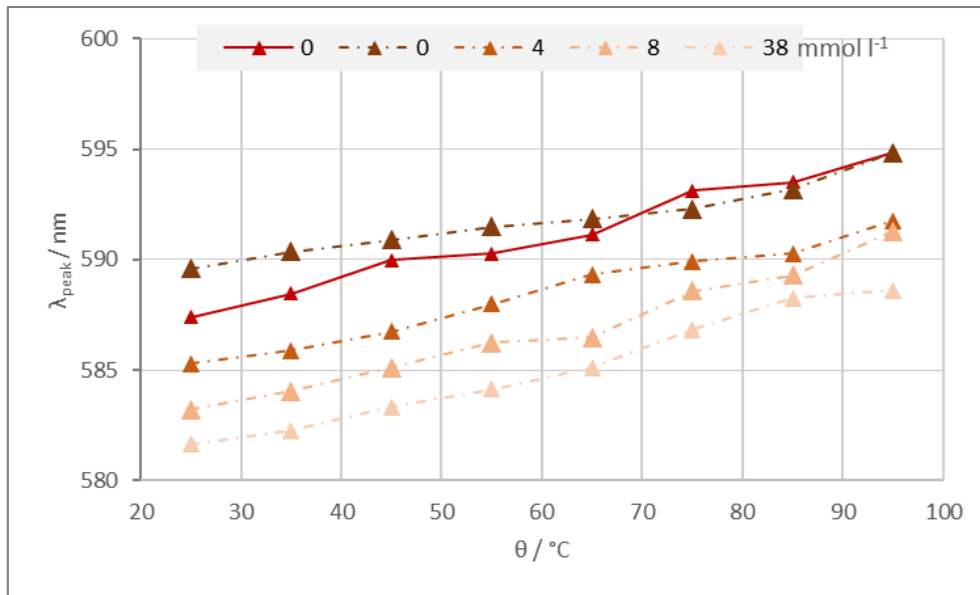


Abbildung 6-38: Einfluss der OIAM Konzentration auf die Position des Fluoreszenzpeaks einer CdSe Quantum Dot Probe mit einer Konzentration von  $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$  bei verschiedenen Temperaturen. —) unaufgereinigt; - -) zweifach aufgereinigt.

Die starke Verschiebung der Peakposition zu blauen Wellenlängen kann dadurch erklärt werden, dass die Amine die Oberfläche der Quantum Dots ätzen und so zu einer Verkleinerung der Partikel führen. [60,61] Durch solch einen Vorgang kommt es zu einer irreversiblen Blauverschiebung des Emissionspeaks.

Interessant ist bei den durchgeführten Versuchen jedoch, dass es nicht zu einer sonst in der Literatur beschriebenen Erhöhung der Quantenausbeute kam. Dies lässt sich wohl damit erklären, dass in der Literatur erwähnt wird, dass die Zugabe von Amidinen, im Gegensatz zu Aminen, keinen positiven Effekt auf die Leuchtkraft zeigt. [24] Da die im HIMIX Reaktor synthetisierten Partikel mit Ölsäure stabilisiert sind kann es bei der Zugabe von Oleylamin zur Bildung von Ölsäureoleylamid kommen. Jedoch wurde die Zugabe bei Raumtemperatur durchgeführt, wodurch die nötige Energiezufuhr für die Wasserabspaltung ausblieb. Denkbar ist daher auch die Bildung des Oleylammoniumoleats.

Insgesamt muss vermerkt werden, dass sich die Fluoreszenzeigenschaften der CdSe Quantum Dots aus der Synthese im HIMIX Reaktor durch die Zugabe von Oleylamin nicht verbessern lassen. Ohne ergänzende Untersuchungen ist daher von der Verwendung dieses Tensids abzuraten.

### 6.4.3.6.2 Trioctylphosphin

Das Phosphin TOP und dessen Oxid TOPO sind die meistverwendeten Stabilisatoren bei der Synthese von Quantum Dots. Der Vorteil von TOP liegt dabei unter anderem darin, dass es bei Raumtemperatur flüssig vorliegt und daher besser geeignet ist für kontinuierliche Anwendungen. Daher wurde es auch in der vorliegenden Arbeit für die Synthese von CdSe Quantum Dots im HIMIX Reaktor verwendet. Hier diente es, neben seiner Funktion als Stabilisator für die erzeugten Partikel, zunächst als Präkursor für Se.

Wird zu einer zweifach aufgereinigten Probe von CdSe Quantum Dots mit einer Konzentration von ursprünglich  $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$  TOP dosiert, hat dies positive Auswirkungen auf die Fluoreszenzintensität der Partikel. Dieser positive Effekt zeigt sich jedoch nicht stetig. Zunächst lässt sich durch die Zugabe kaum eine Veränderung messen. Bei Verdoppelung der TOP-Konzentration kommt es zu einer drastischen Steigerung, die sich durch weitere Verdoppelung noch verstärken lässt. Weiteres Verdoppeln der TOP-Konzentration führt wieder zu einer starken Reduktion der Fluoreszenzintensität.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

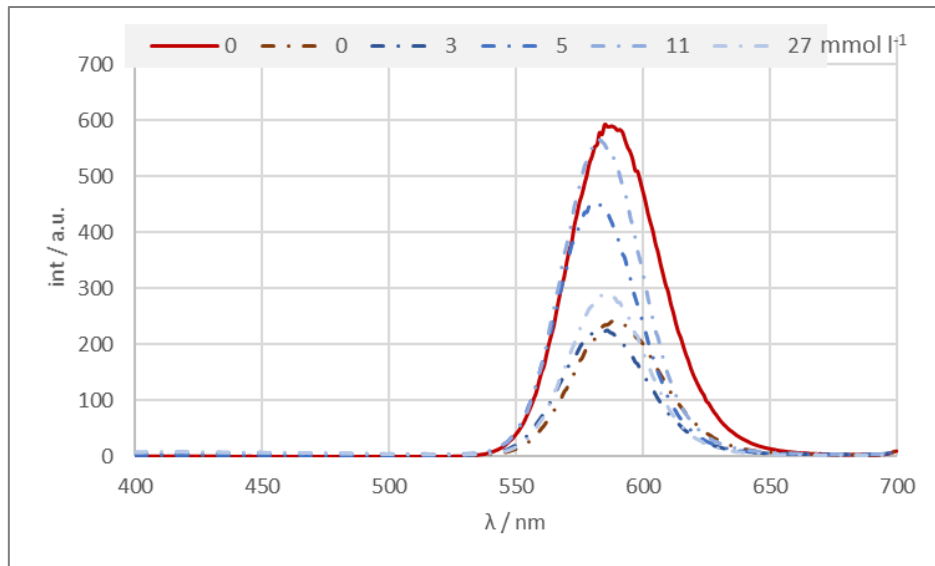


Abbildung 6-39: Einfluss der TOP-Zugabe auf die Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots einer ursprünglichen Konzentration von  $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$ . —) unaufgereinigt; - -) aufgereinigt.

Diese Beobachtung, dass sich die Fluoreszenzintensität mit Zugabe von TOP steigern lässt, ab einer bestimmten Konzentration jedoch wieder abnimmt, lässt sich auch bei anderen Konzentrationen an CdSe Quantum Dots reproduzieren. Auffällig ist beim Vergleich verschiedener Quantum Dot Konzentrationen in Abbildung 6-40, dass die Zugabe einer geringen Menge TOP zunächst zu einer geringeren Intensität führt. Das Verhalten der Intensität bei weiterer Zugabe an TOP ist stark von der Quantum Dot Konzentration abhängig. Je höher die Konzentration an Quantum Dots, desto höhere Konzentrationen an TOP führen zu einem positiven Effekt. Zu hohe Mengen an TOP führen dabei meist zu einem negativen Effekt.

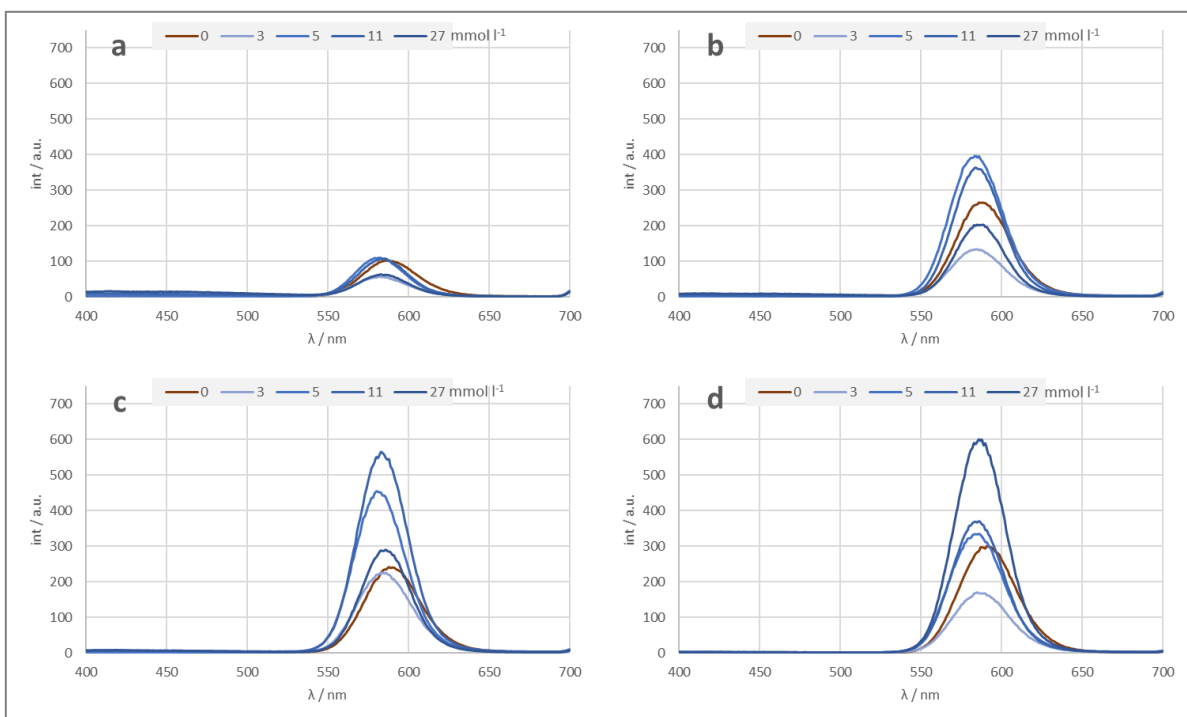


Abbildung 6-40: Einfluss der TOP-Zugabe auf die Fluoreszenzspektren von zweimal aufgereinigten CdSe Quantum Dots bei verschiedenen ursprünglichen Konzentrationen. a)  $0,18 \mu\text{mol l}^{-1}$ ; b)  $0,35 \mu\text{mol l}^{-1}$ ; c)  $0,70 \mu\text{mol l}^{-1}$ ; d)  $1,73 \mu\text{mol l}^{-1}$ .

Um diesen Zusammenhang mit der Konzentration besser darstellen zu können, sind in Abbildung 6-41 die Intensitäten der Messungen bei verschiedenen Quantum Dots Konzentrationen gegen das

Verhältnis TOP : QD aufgetragen. Da sich in Kapitel 6.4.3.5 gezeigt hat, dass die Konzentration durch das Aufreinigen abnimmt, wurde die Quantum Dot Konzentration jeweils mit Formel 6-9 über die Intensität nach der Aufreinigung berechnet. Auffällig ist bei dieser Versuchsreihe, dass die Intensität und damit die Quantum Dot Konzentration nach der Aufreinigung in fast allen Fällen gleich ist, unabhängig von der Konzentration vor der Reinigung.

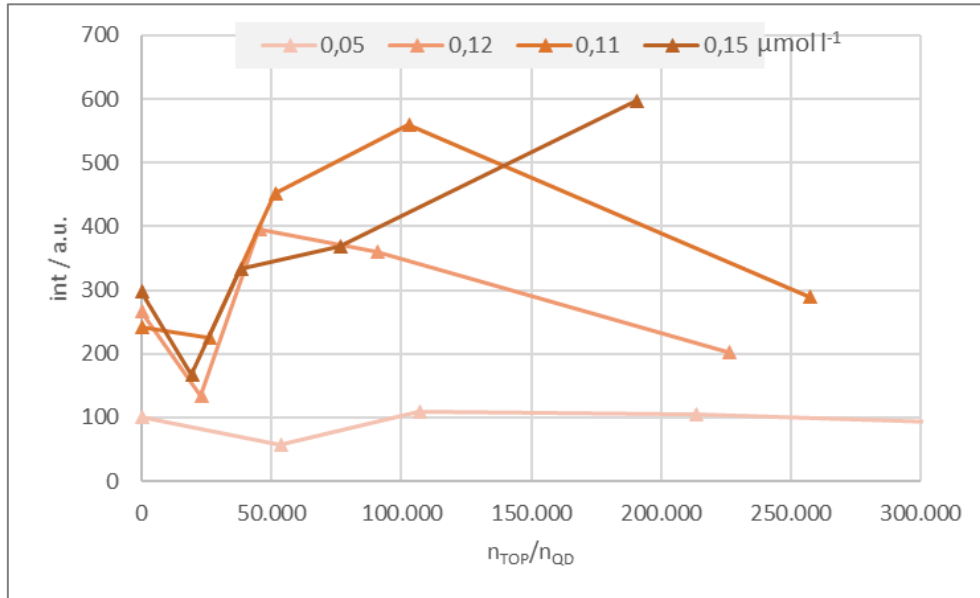


Abbildung 6-41: Fluoreszenzintensität von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit des Verhältnisses von TOP bei verschiedenen Konzentrationen der Quantum Dots in der Messlösung. (Quantum Dot Konzentrationen vor der Aufreinigung  $0,18 \mu\text{mol l}^{-1}$ ,  $0,35 \mu\text{mol l}^{-1}$ ,  $0,70 \mu\text{mol l}^{-1}$  und  $1,73 \mu\text{mol l}^{-1}$ .)

Für alle Proben zeigt sich, dass ein TOP : QD Verhältnis von etwa 20.000 zu einer Minderung der Fluoreszenzintensität führt. Es folgt eine Steigerung der Intensität, die ihren Höhepunkt bei einem Verhältnis von 50.000 bis 100.000 erreicht. Bei einem noch höheren Verhältnis kommt es wieder zum Abfallen der Intensität. Eine Ausnahme hiervon bildet die Probe mit der höchsten ursprünglichen Quantum Dot Konzentration, bei dieser ist kein erneutes Abfallen der Intensität zu beobachten. Es bleibt zu vermuten, dass die Konzentration doch höher lag, als dies mit Formel 6-9 berechnet wurde und daher das Verhältnis zu TOP eigentlich etwas geringer ausfällt, als angegeben.

Insgesamt ist der Effekt des Tensids TOP auf die optischen Eigenschaften von CdSe Quantum Dots also ambivalent und für einen positiven Effekt ist die Konzentration von TOP genau auf die Quantum Dots Menge abzustimmen.

Neben dem Einfluss auf die Intensität der Emission zeigt sich wie bei OIAm auch ein Einfluss auf die Position des Peaks. Nach der Aufreinigung zeigte sich der Emissionspeak um etwa 2 nm zu längeren Wellenlängen rotverschoben. Durch die Zugabe von TOP wird diese Verschiebung mehr als aufgehoben, so dass der Peak um bis zu 6 nm blauverschoben wird. Bei weiterer Zugabe wandert der Peak jedoch wieder zurück auf seine ursprüngliche Position zu.

Die generelle Verschiebung des Fluoreszenzpeaks zu höheren Wellenlängen bei einer Temperaturerhöhung wird auch nach der Zugabe beobachtet. Dies und die quadratische Abnahme der Emissionsintensität bei Temperaturerhöhung bleiben vom TOP Gehalt unbeeinflusst.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

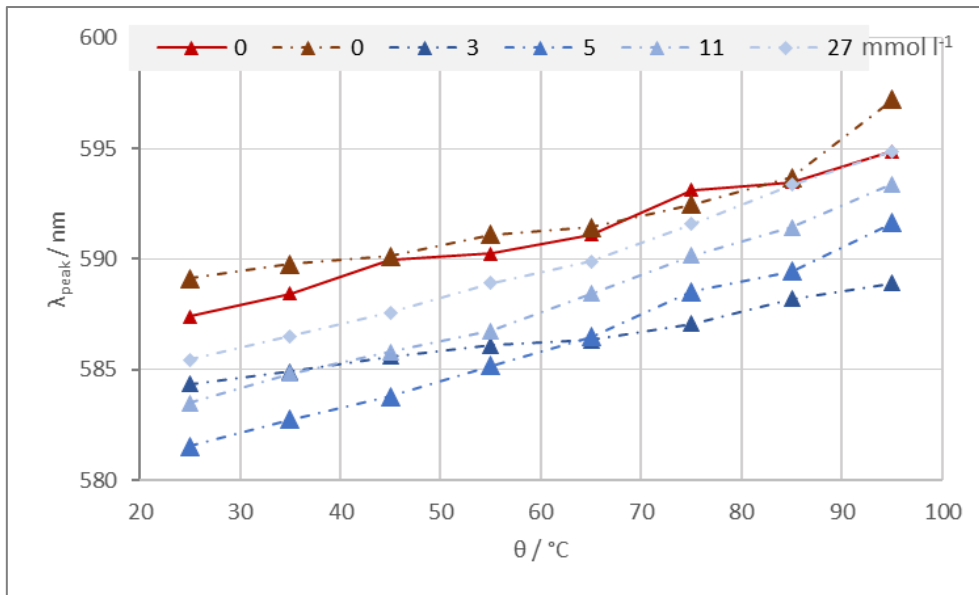


Abbildung 6-42: Einfluss der TOP-Konzentration auf die Position des Emissionspeaks von CdSe Quantum Dots einer Konzentration von  $0,70 \mu\text{mol l}^{-1}$  bei verschiedenen Temperaturen. —) unaufgereinigt; - -) aufgereinigt.

Um den ambivalenten Effekt des TOP Gehaltes auf die Fluoreszenz noch weiter zu untersuchen wurde ein unaufgereinigte Probe ebenfalls mit verschiedenen Mengen an TOP versetzt. Das Verhältnis von TOP : QD und die TOP Konzentration im Messgefäß wurden hierbei durchweg deutlich niedriger angesetzt als bei den Versuchen mit den aufgereinigten Proben. Im Kontrast zu den vorigen Versuchen zeigt sich bei der unaufgereinigten Probe schon bei der Zugabe kleiner Mengen TOP ein sehr positiver Effekt. Auch bei mehrfacher Verdopplung der TOP Konzentration hält dieser positive Einfluss auf die Intensität an.

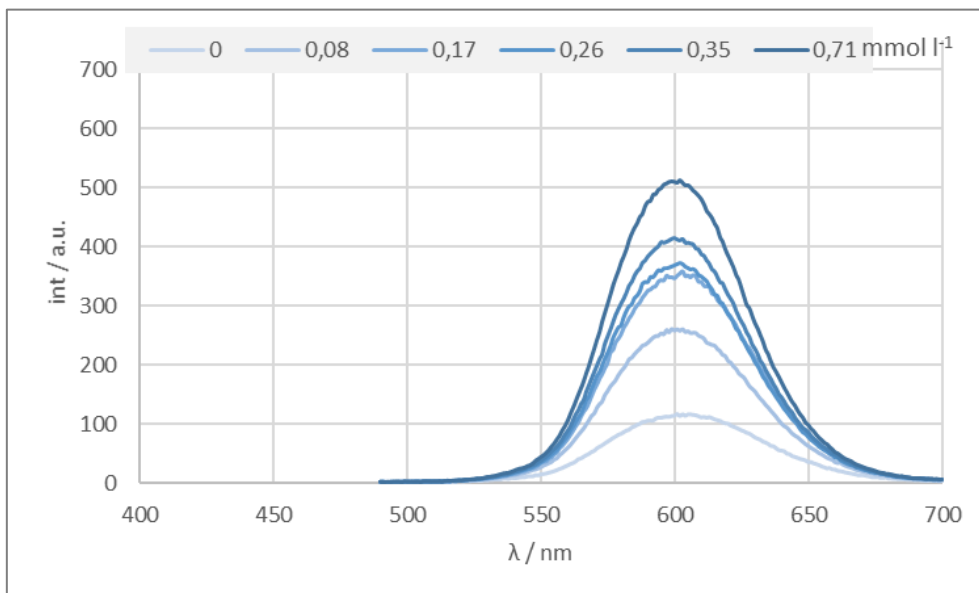


Abbildung 6-43 Fluoreszenzspektren von unaufgereinigten CdSe Quantum Dots einer Konzentration von  $0,25 \mu\text{mol l}^{-1}$  in Abhängigkeit des Verhältnisses TOP : QD.

Wichtig ist es zu bemerken, dass die TOP Konzentration dabei keinen markanten Einfluss auf die Absorbanz der Partikel am Exzitonpeak zeigt, wie in Abbildung 6-44 zu sehen. Dies bedeutet, dass sich die Konzentration der dispergierten Partikel nicht ändert. Die Verbesserung der Emission ist also nicht darauf zurückzuführen, dass mehr Partikel emittieren. Vielmehr verbessert das TOP die Emission der gleichen Anzahl an Partikeln direkt.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

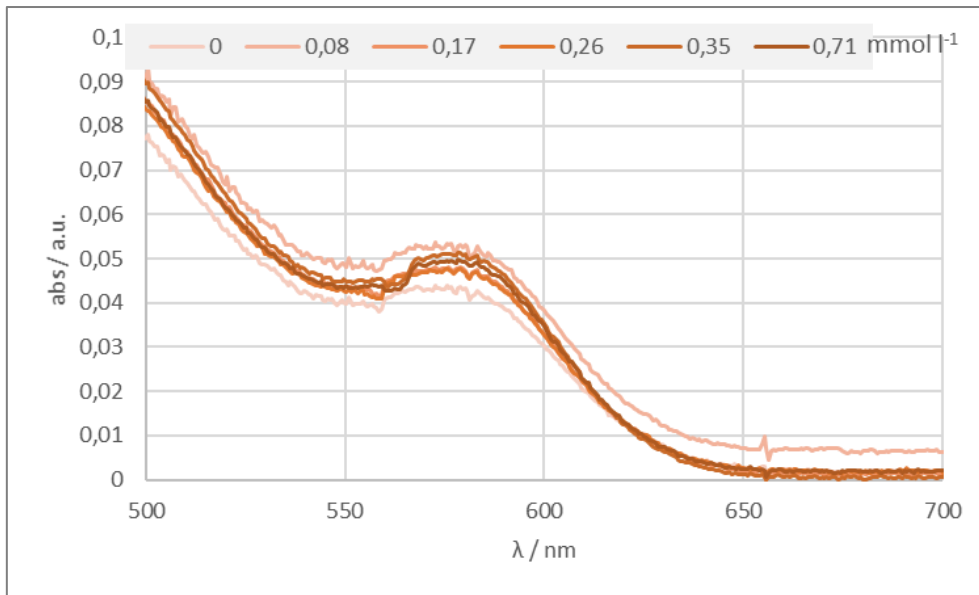


Abbildung 6-44: Extinktionsspektren von CdSe Quantum Dots einer Konzentration von etwa  $0,25 \mu\text{mol l}^{-1}$  mit verschiedenen Konzentrationen an TOP.

Weiter ist es jedoch auch relevant, dass TOP nur auf das Emissionsspektrum einen Einfluss hat. Die Messung des Extinktionsspektrums wird nicht beeinflusst. Dies ist in Hinblick auf eine online-Analytik relevant. Hierfür ist es nicht nur wichtig, dass die Stärke der Absorbanz nur von der Partikelkonzentration abhängt, sondern besonders auch, dass die Position des Exzitonpeaks ebenfalls nur von der Partikelgröße abhängt.

Das sich bei einer unaufgereinigten Probe die Emission verbessert, während die Absorbanz gleich bleibt bedeutet, dass die Quantenausbeute direkt verbessert werden konnte. In Abbildung 6-45 ist zu sehen, dass sich diese von 3,3% auf 12,3% steigern ließ. Die Zugabe von TOP hat also eine Steigerung der Effizienz um etwa den Faktor 4 bewirkt.

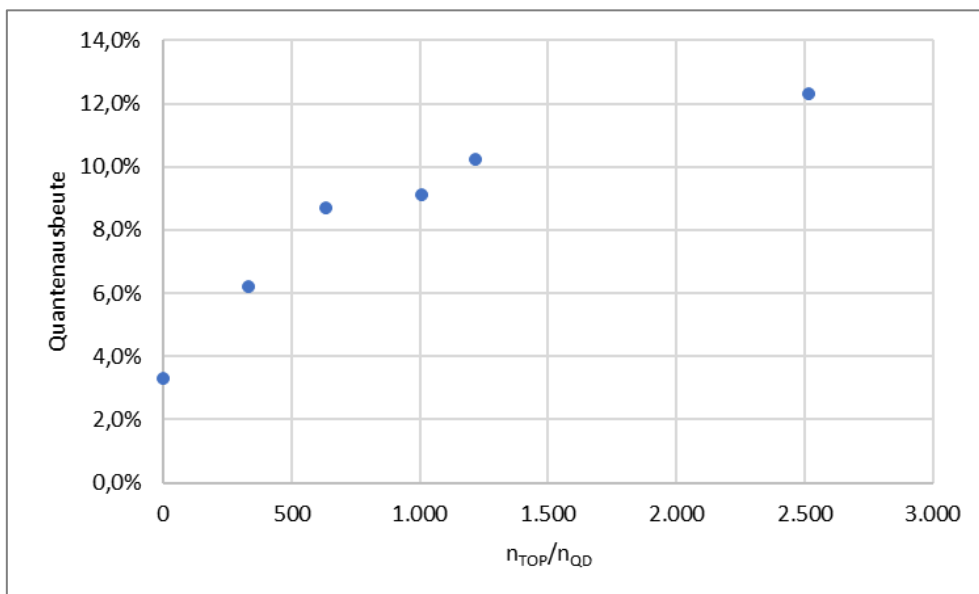


Abbildung 6-45: Abhängigkeit der Quantenausbeute einer unaufgereinigten CdSe Quantum Dot Probe in Abhängigkeit des Verhältnisses TOP : QD.

Es kann also festgehalten werden, dass es einen signifikanten Einfluss auf die Emission von CdSe Quantum Dots hat, wenn nach der Synthese zusätzliche Stabilisator zugegeben werden. Dieser Effekt kann sich positiv und negativ auf die Fluoreszenzintensität auswirken.

Im Falle von Oleylamin, welches während der Synthese nicht vorlag, wurde nur ein negativer Effekt gemessen. Für den Einsatz von TOP wurde festgestellt, dass der erzielte Effekt stark vom Verhältnis TOP : QD abhängt. Bei aufgereinigten Proben führten zu geringe und zu hohe Konzentrationen an TOP zu einer Verschlechterung der Intensität. Für eine unaufgereinigte Probe konnte nur ein positiver Effekt analysiert werden.

Der Einsatz beider Tenside zeigte eine Blauverschiebung des Emissionspeaks gegenüber den Ausgangspartikeln. Für OIAm wird dies in der Literatur mit einem Ätzvorgang beschrieben, bei TOP wurde hierfür kein solcher Beleg gefunden. Es handelt sich also eventuell auch um das Auflösen von Partikelclustern. [58]

### 6.4.3.7 Fazit der Einflussfaktoren

Das Fluoreszenzspektrum von CdSe Quantum Dots unterliegt vielen verschiedenen Einflussfaktoren, die nicht alle unabhängig von der Synthese sind. Messtemperatur und Lösemittel zeigen einen sehr starken Einfluss, sowohl auf die Intensität als auch auf die Peakposition. Auch die Konzentration während der Messung verändert die Intensität nicht stetig und kann ebenfalls zu einer Verschiebung des Peaks führen. Ebenso kann die Konzentration der Stabilisatoren das Fluoreszenzspektrum deutlich beeinträchtigen.

Entgegen dieser Einflüsse auf das Fluoreszenzspektrum, zeigen sich auf die Absorbanz von CdSe Quantum Dots deutlich weniger Einflüsse. Den deutlichsten Einfluss hat die Konzentration, von welcher die Höhe des Exzitonpeaks direkt linear abhängt (Lambert-Beer'sches Gesetz). Auf dessen Position zeigt sich dagegen kein Einfluss. Auch die Konzentration an TOP hat hierauf keinen Einfluss.

Für die weitere Entwicklung des Prozesses der Herstellung von CdSe Quantum Dots mit dem HIMIX Reaktor bedeutet dies, dass die Reaktion am besten über das Extinktionsspektrum überwacht wird. Dafür wird dem Reaktor eine Durchflusszelle nachgeschaltet, welche das Messen in Transmission orthogonal zum Fluss ermöglicht. Als Lichtquelle dient eine weiße LED, deren Referenzspektrum vor jeder Synthese mit ODE aufgezeichnet wird. Zwischen dieser Flusszelle und dem Reaktor wird ein Luftkühler installiert. Damit lässt sich zum einen die Reaktion direkt nach dem Reaktor stoppen und somit die Reaktionsdauer gezielter definieren. Zum anderen wird so der minimale Einfluss der Temperatur auf das Extinktionsspektrum weiter reduziert.

### 6.4.4 Auslegung der Prozessleittechnik des HIMIX

Um mit dem HIMIX Reaktor möglichst gezielt CdSe Quantum Dots herstellen zu können ist das genaue Einstellen der Reaktionstemperatur notwendig. Dazu ist es nicht nur nötig die Temperatur an mehreren Stellen im Reaktor zu messen und zu regeln, es muss auch gewährleistet werden, dass diese Regelung in einem möglichst engen Intervall geschieht und Störfaktoren beseitigt werden können.

Um dieses Regelintervall zu quantifizieren, mögliche Störquellen zu identifizieren und um zu analysieren welche Temperaturregelstelle den größten Einfluss auf die hergestellten Partikel hat, wurde ein Reaktorlauf über mehrere Stunden durchgeführt. Aufgezeichnet wurden während diesem Experiment die gemessenen Temperaturen der vier Thermoelemente, sowie das Extinktionsspektrum der hergestellten Quantum Dots.

Wie in Kapitel 6.3.1 beschrieben setzt sich der HIMIX Reaktor aus zwei Aluminiumplatten zusammen, zwischen welche die Reaktionskapillare verlegt ist. Die Heizpatronen zum Temperieren des Reaktors sind alle in einer dieser beiden Platten angebracht. Für die Messung der Temperatur befinden sich mehrere Bohrungen in beiden Platten, in die Thermoelemente eingepasst werden können. Während

des durchgeführten Experiments befanden sich die beiden Thermoelemente für die Temperaturregelung der Verweilstrecke in der gleichen Platte wie die Heizpatronen. Die beiden Thermoelemente für die Vorheizzonen wurden in der zweiten Platte eingebracht. Die genauen Positionen der Thermoelemente sind in Abbildung 6-46 einzusehen.

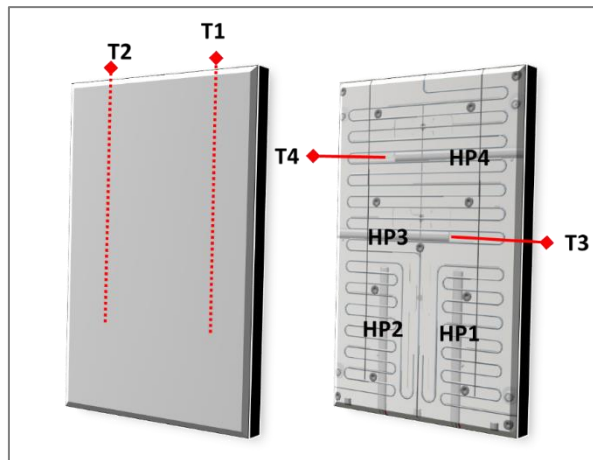


Abbildung 6-46: Position der Thermoelemente (T) und zugehörigen Heizpatronen (HP) im HIMIX Reaktor vor der Optimierung.

Während des Experiments wurde zumeist bei einer Reaktortemperatur vor 300 °C gearbeitet. Diese wurde als Sollwert für alle vier Messstellen vorgegeben. In Abbildung 6-47 ist der Verlauf der gemessenen Parameter während der Versuchszeit aufgetragen. Während der ersten zwei Stunden kam es zu einer starken Schwankung bei der Bestimmung des Exzitonpeaks durch eine Belegung der Messzelle. Daher wird vor allem die letzte halbe Stunde für die Beurteilung herangezogen.

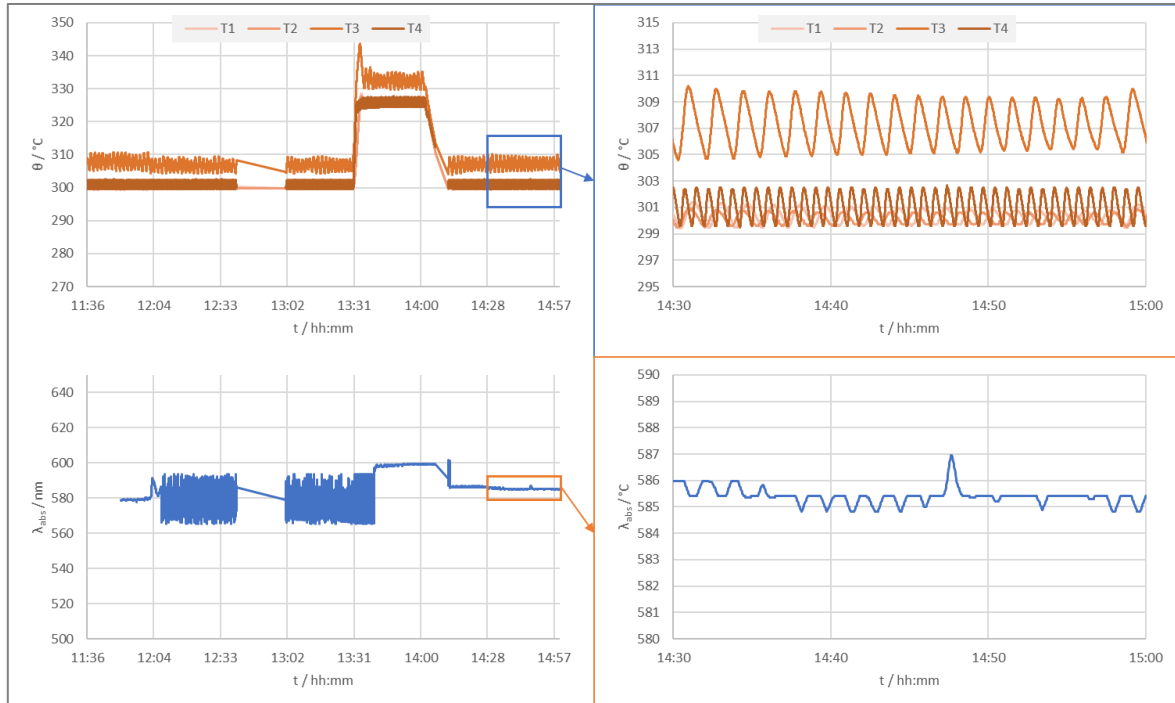


Abbildung 6-47: Verlauf der Temperaturen und der inline gemessenen Position des Exzitonpeaks während eines mehrstündigen Experiments mit dem HIMIX Reaktor vor der Optimierung der MSR-Stellen.

Neben dem Verlauf der Temperaturen fällt auf, dass auch die gemessene Position des Exzitonpeaks einer Schwankung unterliegt, welche die gleiche Frequenz aufweist wie die Temperaturregelungen. Es ist also davon auszugehen, dass es hier einen direkten Einfluss gibt. Um die Einflüsse genauer zu

analysieren werden die fünf gemessenen Parameter in einer Scatter-Matrix aufgetragen, in welcher sich Korrelationen gut deuten lassen.

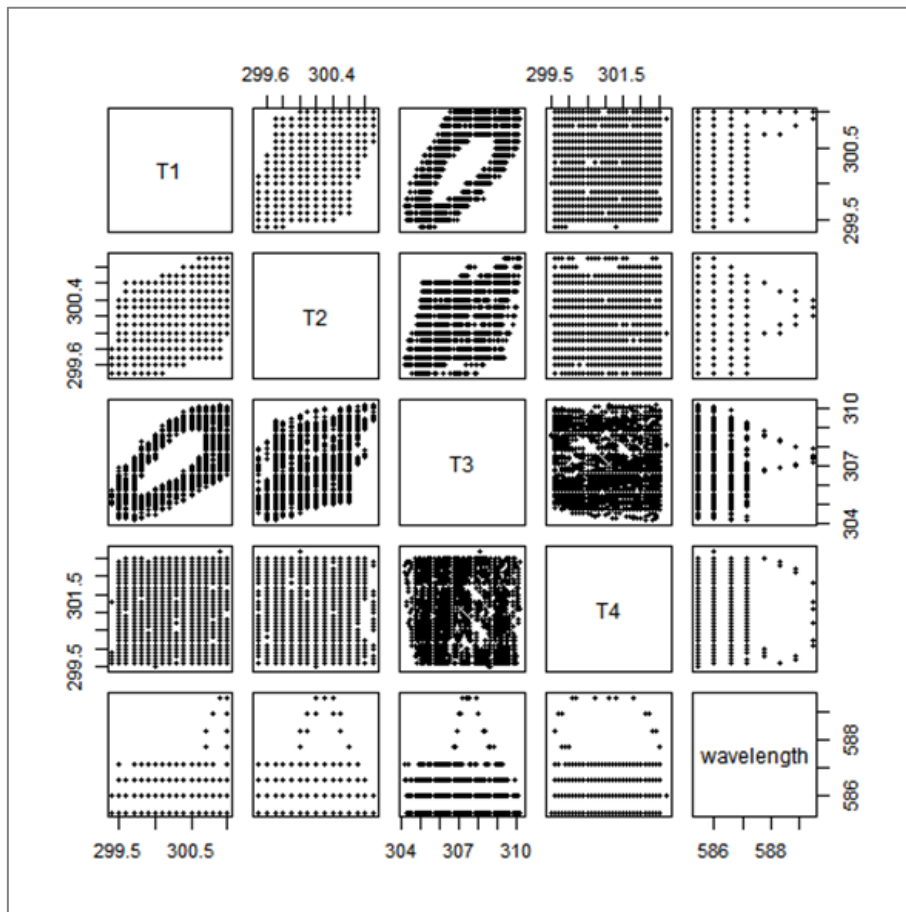


Abbildung 6-48: Scatter-Matrix der Parameter aus dem in Abbildung 6-47 hervorgehobenen Intervall eines Langzeitexperiments vor der Optimierung.

In dem Plot in Abbildung 6-48 geben sich einige Auffälligkeiten zu erkennen. Zunächst kann festgehalten werden, dass es zwischen keiner der Temperaturen und der Exzitonposition eine individuelle Abhängigkeit gibt. Dies zeigt sich dadurch, dass die Wellenlänge mit keiner anderen Messtelle gepaart ansteigt. Dies ist durch den erfassten Ausreißer nach oben ebenfalls schön verdeutlicht. Dieser fällt für keine Temperaturregelstelle mit nur einzelnen Werten zusammen, sondern deckt ein Intervall von Werten ab. Die Größe der erzeugten Quantum Dots ist also von allen Temperaturzonen abhängig und somit sind auch alle Temperaturregelungen gewichtig.

Ebenfalls keine direkte Korrelation zeigt sich mit der Temperaturzone T4. Auch hier sind die Messpunkte im Vergleich mit den anderen Parametern willkürlich gestreut. Es findet also keine Beeinflussung der Temperatur innerhalb von T4 durch eine andere Regelstelle statt.

Auffällig sind dagegen drei Muster, die bei den Temperaturmessstellen T1, T2 und T3 auftreten. Zunächst ist zu erkennen, dass T1 und T2 miteinander korrelieren. Beide sind entweder hoch oder niedrig. Beide schaffen es jedoch die Solltemperatur von 300 °C in einem Intervall von etwa 0,5 °C zu halten. Sollte es sich bei dieser Korrelation tatsächlich um eine direkte Beeinflussung handeln, so wirkt sie sich kaum auf die Werthaltigkeit der beiden Messstellen aus.

T3 hingegen zeigt ebenfalls ein Muster, das auf eine Korrelation mit T1 und T2 hindeutet. Besonders das Korrelationsmuster zwischen T1 und T3 ist markant. Die Ringstruktur der Daten lässt sich

folgendermaßen deuten. Wird an der Messstelle T1 eine niedrige Temperatur gemessen, leitet dies ein Heizen von HP1 ein. Es kommt sowohl zu einer Erwärmung an T1 als auch an T3. Wenn der Sollwert von T1 erreicht wird, hört HP1 auf zu heizen. An der Messstelle T3 kommt es nachträglich noch zu einem weiteren Anstieg der Temperatur, wie dies üblicherweise bei Regelstrecken n-ter Ordnung beobachtet wird. Dies beschreibt den rechten Schenkel des Rings. Da HP1 aufgehört hat zu heizen, kommt es an beiden Messpunkten T1 und T3 wieder zu einer Abkühlung durch Wärmeverluste. Wegen der höheren Temperatur von T3 fallen diese Verluste höher aus, so dass es zu einer schnelleren Abkühlung kommt, dadurch bildet sich der linke Schenkel des Rings aus.

Es findet hier also klar eine Beeinflussung von T3 durch HP1 statt. Dies ist durch die Lage der Heizpatronen und Thermoelemente zu erklären wie in Abbildung 6-46 nachzuvollziehen. Das Thermoelement T3 liegt in der Nähe der Spitze von HP3 aber auch orthogonal in der Nähe von HP1. Dieser Abstand beträgt etwa 4 cm. Das Thermoelement T1 liegt zwar direkt neben HP1, jedoch in der zweiten Aluminiumplatte. Der Abstand zwischen T1 und HP1 beträgt zwar nur etwa 2 cm, doch befindet sich ein isolierender Spalt zwischen den beiden Platten. Diese werden zwar mittels Schraubverbindungen aneinander gepresst, dennoch ist die Wärmeleitung nicht so ideal, wie innerhalb eines Metallstücks. Dadurch kommt es dazu, dass HP1 die Messstelle T3 mitheizt und sogar überhitzt. T3 ist es somit nicht möglich den gesetzten Sollwert zu halten, selbst wenn HP3 gar nicht heizt. Um diesen Umstand zu beheben, müssen die Positionen der Thermoelemente verbessert werden.

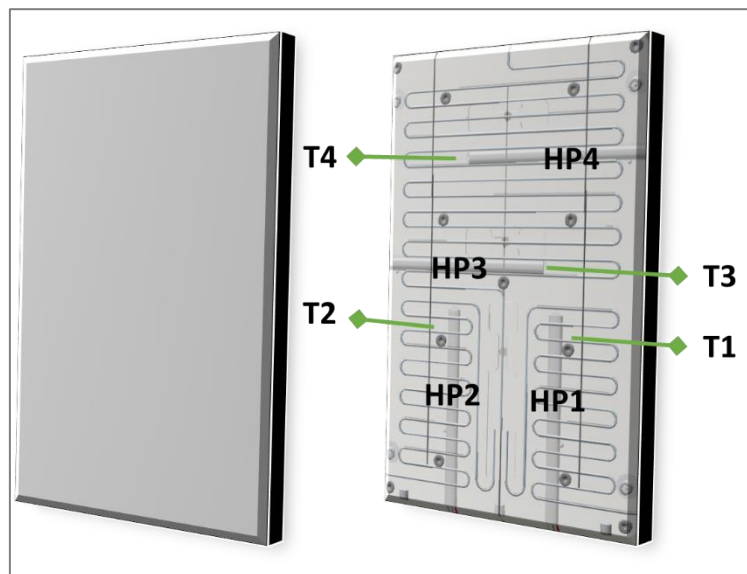


Abbildung 6-49: Position der Thermoelemente (T) und zugehörigen Heizpatronen (HP) im HIMIX Reaktor nach der Optimierung.

Für den weiteren Betrieb des Reaktors wurden die Position der Thermoelemente T1 und T2 ebenfalls in die Aluminiumplatte verlegt, in welcher sich die Heizpatronen befinden. Dadurch ist ein besserer Wärmetransfer von der Regelstelle zur Messstelle gewährleistet und eine Beeinflussung anderer Temperaturbereich kann minimiert werden.

Ein zweiter Faktor, den es zu optimieren gilt, ist die Regelfrequenz. Vor allem die Stelle 4 zeigte hier eine deutlich zu schnelle Frequenz der Eingriffe. Dieses hektische Verhalten des Reglers liegt in einer zu hohen Einstellung der Regelparameter des PID-Reglers begründet. Besonders die Proportionalverstärkung  $K_p$  sorgt dafür, dass der Sollwert nicht exakt eingehalten werden kann und eine hohe Vorhaltzeit  $T_v$  des Differentialanteils führt zu schnellem Schwanken. Die Optimierung dieser

## Cadmiumselenid Quantum Dots

Regelparameter wurde durch ein Auto-Tuning der verwendeten Regler während der Aufheizphase vorgenommen. Der Unterschied der Einstellungen wird in Tabelle 6-2 deutlich.

Tabelle 6-2: Regelparameter und Messwerte der vier Temperaturregler vor und nach der Optimierung.

	T1	T2	T3	T4	$\lambda_{\text{abs}}$
<b>Vor der Optimierung (<math>T_{\text{soll}} = 300\text{ °C}</math>)</b>					
$K_P$	282	2,5	3,6	130	-
$T_N$	31	13	16	87	-
$T_V$	126	53	65	347	-
$\bar{x}$	300,4 °C	300,2 °C	307,2 °C	301,1 °C	585,5 nm
s	0,5 °C	0,4 °C	1,6 °C	1,0 °C	1,6 nm
<b>Nach der Optimierung (<math>T_{\text{soll}} = 285\text{ °C}</math>)</b>					
$K_P$	8	4	5	5	-
$T_N$	48	22	15	24	-
$T_V$	12	5	4	6	-
$\bar{x}$	285,1 °C	285,0 °C	285,0 °C	285,0 °C	576,7 nm
s	0,3 °C	0,2 °C	0,3 °C	0,5 °C	0,2 nm

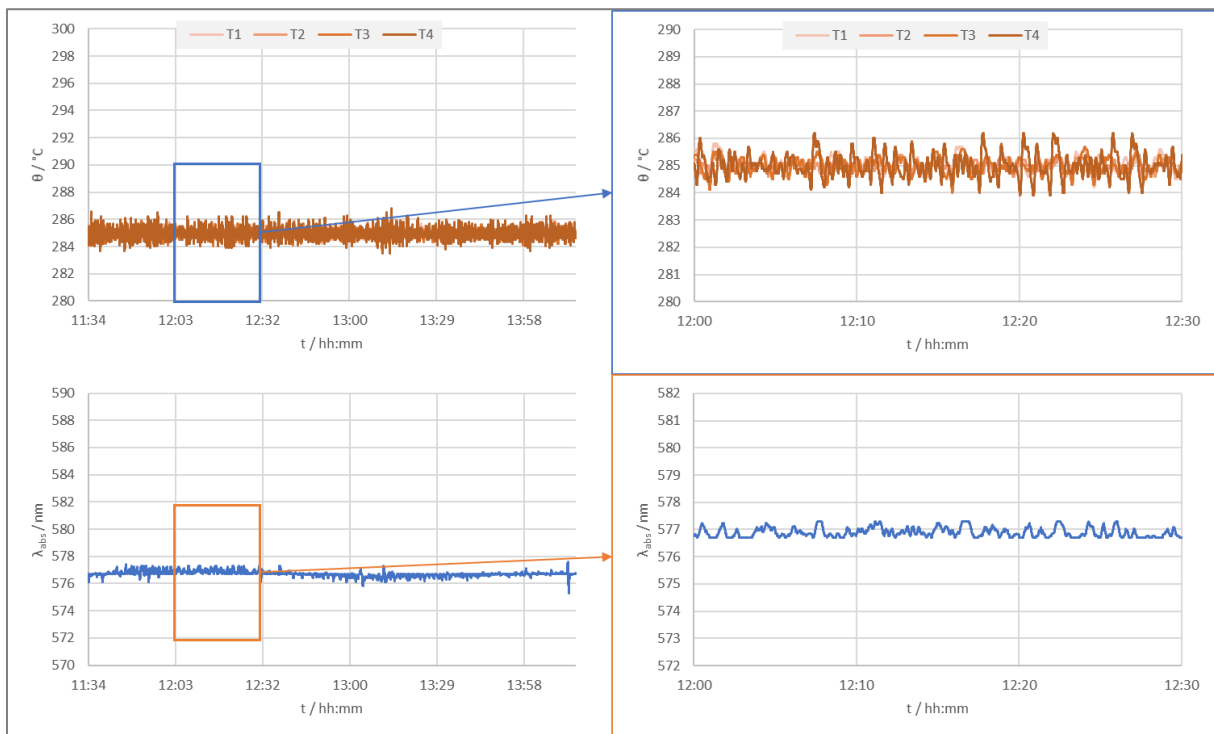


Abbildung 6-50: Verlauf der Temperaturen und der inline gemessenen Position des Exzitonpeaks während eines mehrstündigen Experiments mit dem HIMIX nach der Optimierung der MSR-Stellen.

In Abbildung 6-50 ist ein weiteres Langzeitexperiment dargestellt, welches nach der Optimierung durchgeführt wurde. Klar ist zu sehen, dass es nach der Umstellung der Regelparameter alle Temperaturmessstellen schaffen, den eingestellten Sollwert zu halten. Auch die Amplitude der Temperaturschwankungen wurde deutlich eingedämmt, auf eine Standardabweichung von  $< 0,5\text{ °C}$

und Spitzen von maximal 1 °C. Auch die Frequenz aller Regelungen wurde auf etwa eine Schwingung pro Minute gedämpft.

Diese Schwingung findet sich auch in der gemessenen Position des Exzitonpeaks wieder, mit einer Standardabweichung der Exzitonwellenlänge von < 0,2 nm. Dennoch lässt sich in der Scatter-Matrix in Abbildung 6-51 keine direkte Abhängigkeit der Wellenlänge von einer der Temperaturzonen erkennen. Vielmehr zeigt sich eine gewisse Korrelation aller Temperaturen mit der Peakposition. Weiterhin lässt sich eine gewisse Korrelation zwischen den Messstellen T1, T2 und T3 ausmachen. Für T1 und T2 sowie T2 und T3 lässt sich jedoch keine Beeinflussung feststellen. Bestimmte Temperaturspitzen in einer der Messreihen lassen sich nicht in den anderen Messstellen wiederfinden. Die gefundene Korrelation lässt sich also auf die Synchronität der Schwingung zurückführen. Für T1 und T3 findet sich auch nach der Optimierung noch eine gewisse Abhängigkeit, die sich wegen der Nähe der Messpunkte nicht vermeiden lässt. Diese führt jedoch nicht dazu, dass einer der Regler seinen Sollwert nicht einhalten kann oder stärker streut als die anderen.

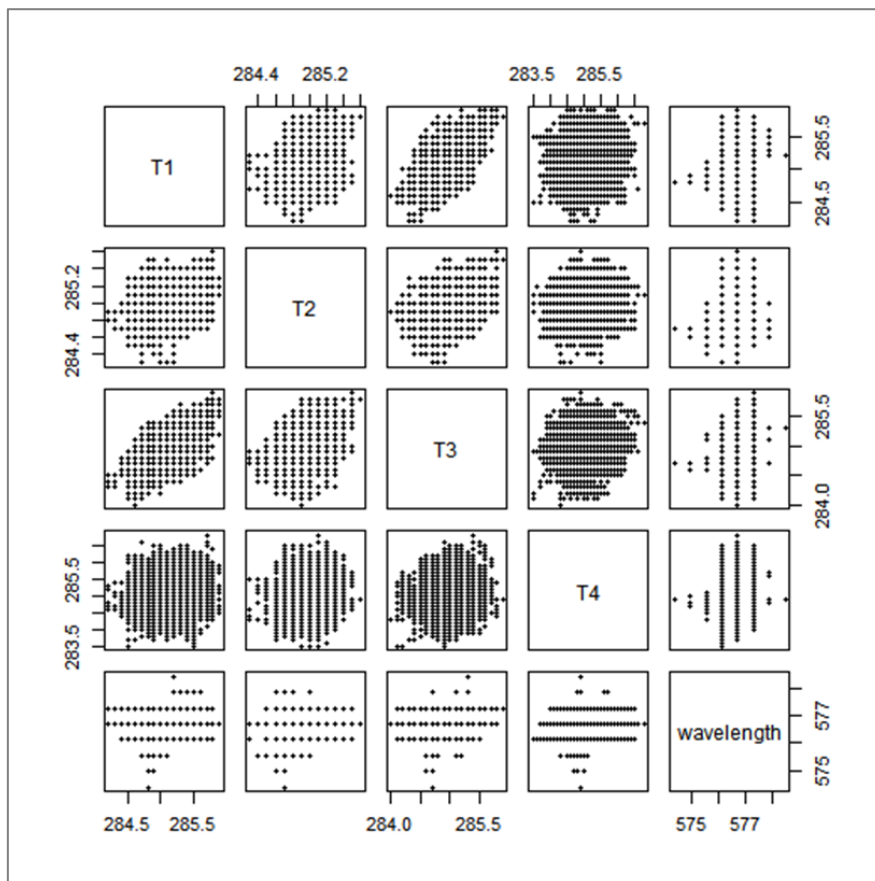


Abbildung 6-51: Scatter-Matrix der Parameter aus dem in Abbildung 6-50 dargestellten Langzeitexperiment nach der Optimierung.

Um die Auswirkung der Schwingung des Exzitonpeaks quantifizieren zu können, wird diese Wellenlänge mit Formel 6-2 in einen Partikeldurchmesser umgerechnet und in Abbildung 6-52 ebenfalls gegen die Zeit aufgetragen. Über die Versuchszeit von 2,5 h schwankt die Partikelgröße um einen Wert von 3,715 nm mit einer Standardabweichung von gerade einmal 0,006 nm. Wird dieser Durchmesser über die Dichte der Partikel und die Molmasse von CdSe auf eine Anzahl umgerechnet, ergeben sich im Mittel 956 Atome pro Partikel mit einer Standardabweichung von etwa 4 Atomen. Dies entspricht einer Elementarzelle der Zinkblende Struktur. [62] Die Größe der mit dem HIMIX Reaktor hergestellten Partikel schwankt also um die Größe einer Elementarzelle

## Cadmiumselenid Quantum Dots

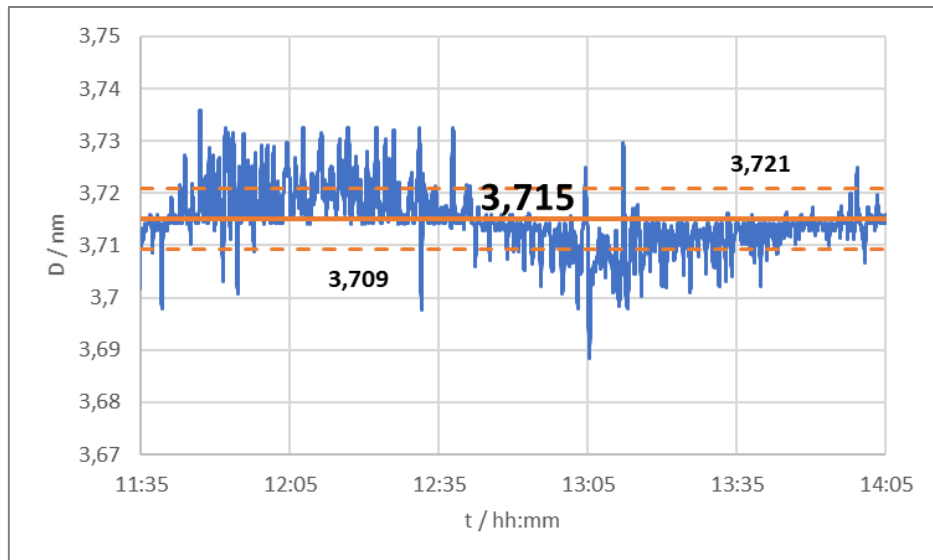


Abbildung 6-52: Zeitlicher Verlauf der erzeugten Partikelgröße von CdSe Quantum Dots während eines Langzeitexperiments mit dem HIMIX Reaktor nach der Optimierung der Mess- und Regelstellen.

Auffällig ist in Abbildung 6-52 ebenfalls, dass der Hauptteil der Standardabweichung durch eine Schwingung der Messwerte über eine Periode von etwa zwei Stunde verursacht wird. Diese Schwingung lässt sich in den Temperaturmessungen nicht wiederfinden. Wodurch diese Schwingung verursacht wird, kann also nur vermutet werden. Eventuell handelt es sich um einen Effekt der Pumpen, welche über die Verweilzeit ebenfalls direkten Einfluss auf die Partikelgröße haben. Die verwendeten Kolbenpumpen AZURA P4.1 verfügen nicht über eine direkte Messung der Flussrate, sondern geben diese über die Hubfrequenz vor. Es kann sein, dass es hier über Schwankungen im Stromnetz zu einer Beeinflussung der Synthese kam. Zwar wurde die Flussrate der beiden Prozesspumpen nicht direkt geregelt, die tatsächliche Flussrate wurde dennoch von 2 Mass Flow Controllern (MFC) der Firma Bronkhorst erfasst. Diese bestätigen die Vermutung, dass die Schwankung der Partikelgröße auf die Pumpen zurückzuführen ist, da sich auch in Abbildung 6-53 eine gewisse Unstetigkeit in der Flussrate der beiden Pumpen zeigt.

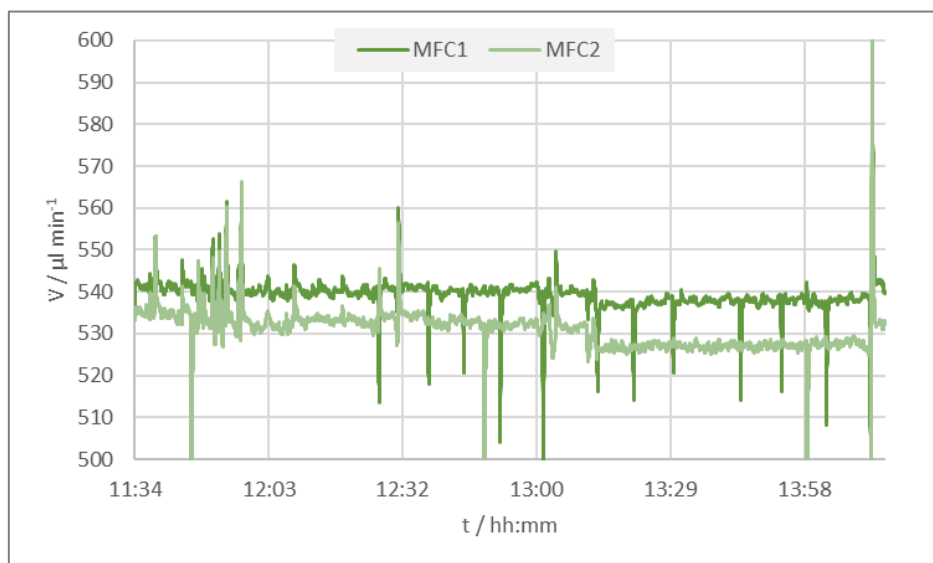


Abbildung 6-53: Zeitlicher Verlauf der Flussraten während eines Langzeitexperiments mit dem HIMIX Reaktor nach der Optimierung der Mess- und Regelstellen.

Nichtsdestotrotz ist der HIMIX Reaktor nach der Optimierung in der Lage die Partikelgröße und damit die optischen Eigenschaften von CdSe Quantum Dots zielgenau einzustellen. Darüber hinaus kann die

eingestellte Partikelgröße über einen Zeitraum von mehreren Stunden mit minimaler Abweichung gehalten werden. Somit können CdSe Quantum Dots in industriellem Maßstab präzise synthetisiert werden.

#### 6.4.5 Bandbreite der optischen Eigenschaften von CdSe Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor

Durch die Optimierung der MSR-Stellen zeigte sich der HIMIX Reaktor als sehr gut geeignet CdSe Quantum Dots zu synthetisieren. In mehreren Versuchsreihen wurden daraufhin CdSe Kernpartikel bei verschiedenen Parametern hergestellt, um so die zugänglichen Partikelgrößen und optischen Eigenschaften zu definieren.

Bei Temperaturen zwischen 180 °C und 300 °C wurden über die Flussraten der beiden Präkursorpumpen Verweilzeiten zwischen 0,4 s und 122 s eingestellt. Die Verweilstrecke betrug dabei meist 2,6 m, wurde aber für eine der Versuchsreihen auf 0,07 m gekürzt.

Für die Experimente wurde eine einheitliche Temperatur für den gesamten Reaktor eingestellt. Auf verschiedene Temperaturzonen oder einen Gradienten wurde verzichtet. Direkt am Ausgang des Reaktors wurde das Reaktionsgemisch mittels Luftkühler auf < 100 °C gequench und anschließend das Extinktionsspektrum (inline) gemessen. Von allen hier aufgeführten Versuchspunkten wurde zudem eine Probe von einigen ml gesammelt und nachträglich ein weiteres Extinktions- und ein Fluoreszenzspektrum (offline) gemessen.

Für die folgenden Auswertungen wurden zumeist die offline gemessenen Spektren verwendet. Bei diesen konnten Ausreiser und Schwankungen besser durch Wiederholungsmessungen überprüft bzw. negiert werden. Insgesamt ist in Abbildung 6-54 jedoch zu erkennen, dass es bei den meisten Messungen eine sehr gute Übereinstimmung der inline und offline gemessenen Spektren vorliegt. Im Bereich eines Exzitonpeaks unterhalb von 550 nm kommt es vermehrt zu kleinen Abweichungen. Generell kann die inline-Messung jedoch als belastbar angesehen werden.

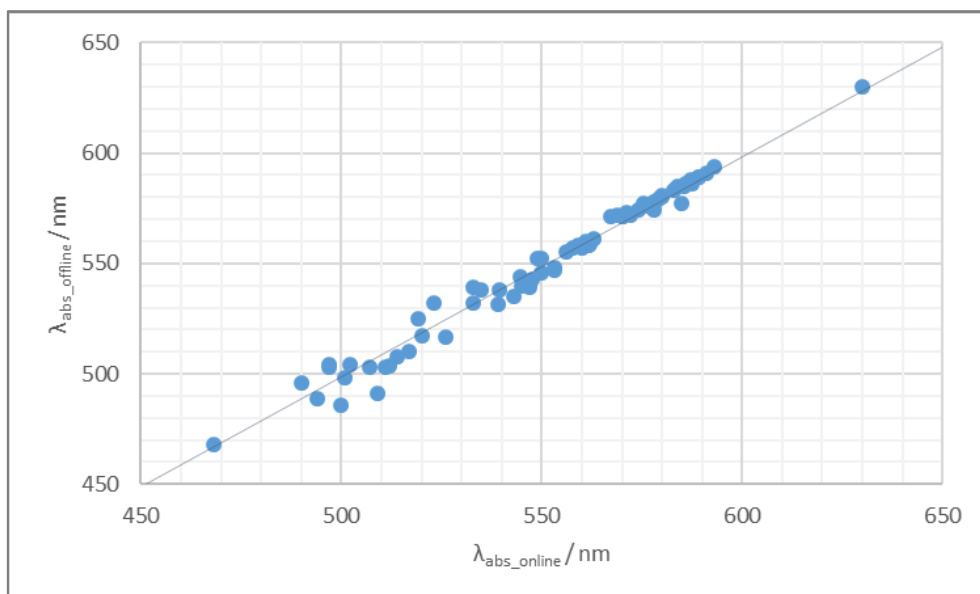


Abbildung 6-54: Vergleich der ermittelten Exzitonpeaks aus inline und offline gemessenen Extinktionsspektren mehrerer Versuchsreihen zur kontinuierliche Synthese von CdSe Quantum Dots im HIMIX Reaktor.

Die gute Übereinstimmung von inline und offline Extinktionsmessung, bzw. der Bestimmung des Exzitonpeaks bedeutet, dass es gut möglich ist das Prozessergebnis in Echtzeit vorherzusagen und

einzustellen. Dies ist ein wichtiger Baustein dafür, den HIMIX Reaktor für die gezielte Produktion einer angestrebten Partikelgröße einzusetzen. Es ermöglicht ein Nachjustieren der Prozessparameter zum Angleichen eines gemessenen Istwertes.

Weiterhin bestätigt sich die Annahme aus Kapitel 6.4.3, dass das Extinktionsspektrum sehr gut dazu geeignet ist als inline Messung zu dienen. Es lässt sich keine signifikante Änderung des Spektrums feststellen, obwohl sowohl Messtemperatur als auch Konzentration zwischen inline und offline Messung unterschiedlich sind. Ebenfalls zeigt sich kein Unterschied dadurch, dass während der inline Messung eine weiße LED als Lichtquelle verwendet wird, während für die offline Messung eine Kombination aus Halogen- und Deuteriumlampe zum Einsatz kommt.

Für die Bestimmung des herstellbaren CdSe Partikelspektrums wurden mit dem HIMIX Quantum Dot Kerne bei 70 unterschiedlichen Parametrierungen synthetisiert. Mit den vorhandenen Pumpen ließ sich eine Verweilzeit bis zu maximal 1 min sinnvoll einstellen, da darüber hinaus die geringe Flussrate der Pumpen zu Ungenauigkeiten führte. Die Temperatur wurde nicht über 330 °C erhöht, da ab dieser Temperatur die Gefahr besteht, dass es zur Gasbildung durch Sieden kommt. In Abbildung 6-55 ist der untersuchte Parameterraum aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Parameterraum nur bis zu einer Verweilzeit von etwa 1 min engmaschig abgedeckt wurde. Darüber hinaus gab es nur einzelne Experimente bei hohen Temperaturen.

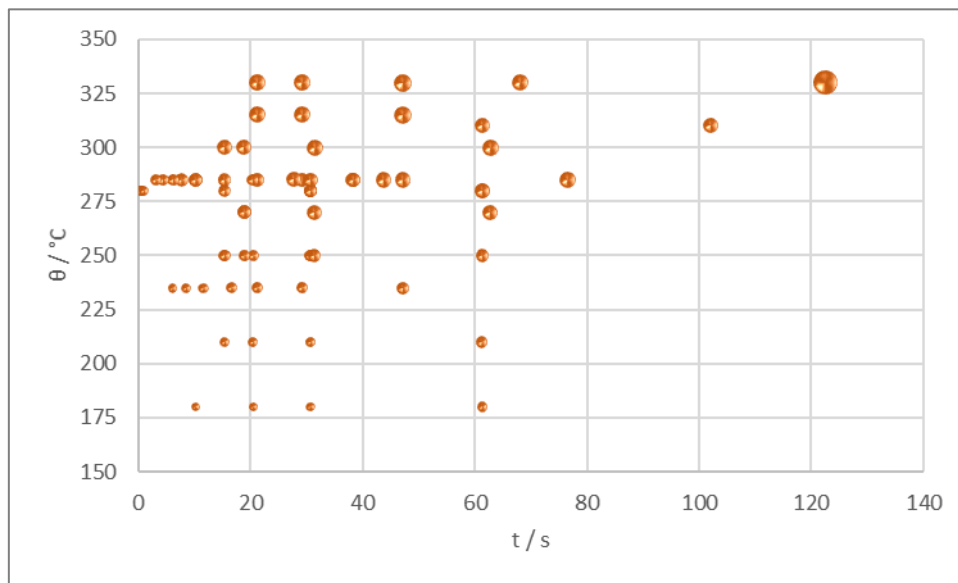


Abbildung 6-55: Untersucher Parameterraum für die Charakterisierung des herstellbaren Partikelspektrums des HIMIX Reaktors. Der Durchmesser der Datenpunkte ist dabei relativ zur erzeugten Partikelgröße.

Die Größe der Datenpunkte in Abbildung 6-55 korrespondiert mit dem Durchmesser der erzeugten Partikel welche mit Formel 6-2 berechnet wurden. Hierdurch wird gut ersichtlich, dass die Größe der Partikel abhängig ist, von der Lage im Parameterraum. Niedrige Temperaturen und kurze Verweilzeiten führen zu kleineren Partikeln, höhere Temperaturen und lange Verweilzeiten zu größeren.

Der Zusammenhang der Lage des Exzitonpeaks mit den beiden Parametern kann in Abbildung 6-56 noch einmal im Einzelnen betrachtet werden. Für die Reaktionstemperatur zeigt sich klar ein linearer Zusammenhang zur resultierenden Wellenlänge des Exzitonpeaks. Für die Verweilzeit im HIMIX Reaktor ist der Zusammenhang nicht so eindeutig ersichtlich. Es handelt sich hierbei nicht um eine lineare Abhängigkeit, sondern um einen logarithmischen Zusammenhang.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

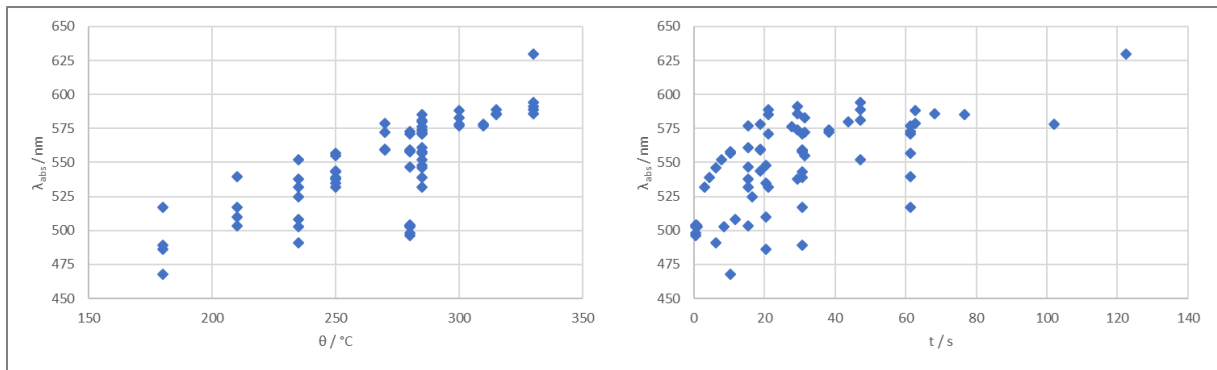


Abbildung 6-56: Abhängigkeit der Position des Exzitonpeaks von CdSe Quantum Dots von der Reaktionstemperatur und Verweilzeit im HIMIX Reaktor.

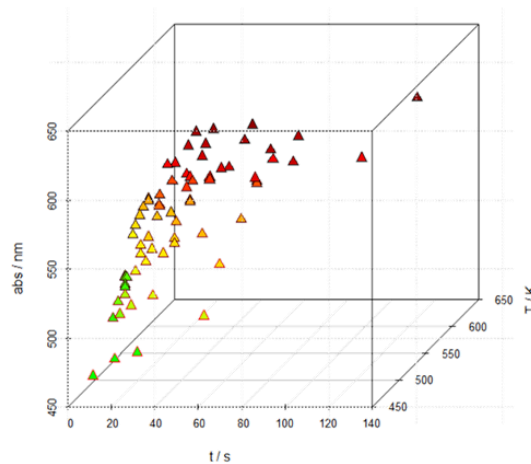


Abbildung 6-57: 3D-Darstellung des untersuchten Parameterraums bei der Synthese von CdSe Quantum Dots mit dem HIMIX Reaktor. Die Farbe der Datenpunkte korrespondiert mit der Wellenlänge des Exzitonpeaks.

### 6.4.5.1 Modellierung des Zusammenhangs zwischen Exziton und Prozessparametern

Der Zusammenhang der beiden Parameter mit dem Exzitonpeak wurde mittels zweier Programme statistisch ausgewertet. Sowohl per MS Excel als auch per RStudio wurde eine Korrelationsanalyse durchgeführt. Wie in Tabelle 6-3 zu sehen, bestätigen sich die beiden Programme hierbei was den ungefähren Wert der Korrelation angeht. Besonders für die Korrelation mit der Temperatur ist die Übereinstimmung der beiden Programme eindeutig. Doch auch beim Zusammenhang mit der Verweilzeit stimmen die beiden Programme gut überein.

Tabelle 6-3: Korrelationskoeffizient der Exzitonwellenlänge  $\lambda_{obs}$  mit der Verweilzeit  $t$  und der Reaktionstemperatur  $T$ .

	$r$			$r$		
	$t$	$t^{-1}$	$\ln(t)$	$T$	$T^{-1}$	$\ln(T)$
<b>MS Excel</b>	0,600	-0,462	0,629	0,757	-0,747	0,753
<b>RStudio</b>	0,599	-0,473	0,634	0,757	-0,747	0,753

Daraus lässt sich ablesen, dass der lineare Zusammenhang zwischen Exzitonposition und Temperatur bestätigt werden kann. Für die Verweilzeit zeigt sich für den logarithmischen Zusammenhang die beste Übereinstimmung. Dies ist noch deutlicher zu erkennen, wenn in Abbildung 6-57 der Parameterraum dreidimensional dargestellt wird.

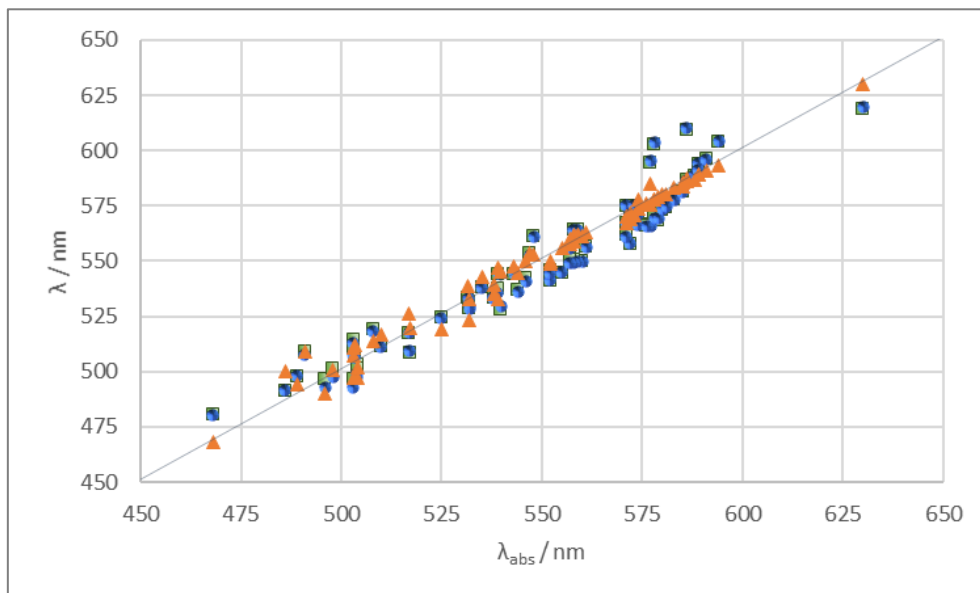
## Cadmiumselenid Quantum Dots

Mit den somit bekannten Korrelationsverhältnissen kann ein statistisches Regressionsmodell aufgestellt werden, um eine Vorhersage über den Exzitonpeak bei bestimmten Parametereinstellungen zu treffen. Hierfür werden abermals die beiden Programme MS Excel und RStudio bemüht, um ein lineares Modell der Form  $\lambda_{\text{abs}} = a \cdot T + b \cdot \ln(t) + C$  aufzustellen. Auch hierfür ähneln sich die Ergebnisse der beiden Programme sehr, wie Tabelle 6-4 einzusehen. Was zu einer ähnlichen statistischen Genauigkeit der Modelle führt. Das mittels Excel erstellte Modell weist dabei jedoch eine geringfügig kleinere Standardabweichung  $s$  und ein marginal höheres Bestimmtheitsmaß  $R^2$  auf.

*Tabelle 6-4: Faktoren und statistische Kennzahlen eines Regressionsmodells der Form  $\lambda_{\text{abs}} = a \cdot T + b \cdot \ln(t) + C$  für die Synthese von CdSe Quantum Dot Kernen im HIMIX Reaktor.*

	a	b	C	s	R <sup>2</sup>	$\bar{R}^2$
<b>MS Excel</b>	0,66399	15,443	142,61	8,52	93,6%	93,4%
<b>RStudio</b>	0,65935	16,407	141,87	8,59	93,5%	93,2%

Werden die beiden Modelle mit den realen Messwerten verglichen, so zeigt sich generell eine gute Übereinstimmung. Dennoch weichen beide Modelle an einigen Stellen von der tatsächlichen Wellenlänge ab. In Abbildung 6-58 sind die Werte der beiden Modelle gegen das tatsächlich gemessene Ergebnis der offline Messung für die jeweiligen Einstellungen aufgetragen. Zusätzlich sind nochmals die Werte der inline Messung aufgetragen. Im Bereich unterhalb von 550 nm weichen die Modelle in etwa gleich stark von der offline Messung ab, wie die inline Messungen. Bei höheren Wellenlängen kommt es jedoch vereinzelt zu stärkeren Abweichungen. Besonders im Bereich um 580 nm zeigen sich einzelne starke Differenzen von bis zu 25 nm.



*Abbildung 6-58: Vergleich der offline gemessenen Wellenlänge des Exzitonpeaks mit der online Messung und der beiden ermittelten Regressionsmodellen. ▲) inline Messung; ●) Modell nach RStudio; ■) Modell nach Excel.*

Insgesamt lässt sich jedoch kein Zusammenhang der Abweichung des Modells von der Wellenlänge ausmachen. Auch zeigt sich in Abbildung 6-59 kein deutlich erkennbarer Zusammenhang der Abweichung des Modells von der Reaktionstemperatur oder der Verweilzeit.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

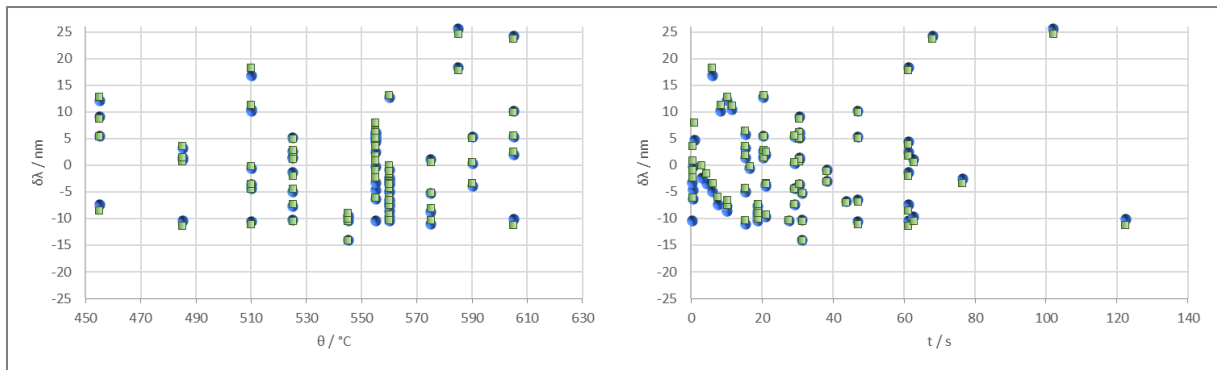


Abbildung 6-59: Residuen der beiden Regressionsmodelle aufgetragen gegen die zugrundeliegende Reaktionstemperatur und die Verweilzeit.

Wegen der hohen Ähnlichkeit der beiden Modelle, können diese nahezu gleichwertig verwendet werden. Da jedoch das Bestimmtheitsmaß des Excelmodells geringfügig besser ist, wird zu diesem Ansatz geraten. Mit diesem Modell lässt sich abschätzen bei welchen Einstellungen welche Wellenlänge für den Exzitonpeak zu erwarten ist. In Abbildung 6-60 ist gut zu erkennen, dass sich mit dem vorgegebenen Parameterraum des HIMIX ein großes Spektrum an Wellenlängen erzeugen lassen. Ersichtlich wird darin aber auch, dass es für die meisten Wellenlänge mehrere Möglichkeiten der Synthese gibt.

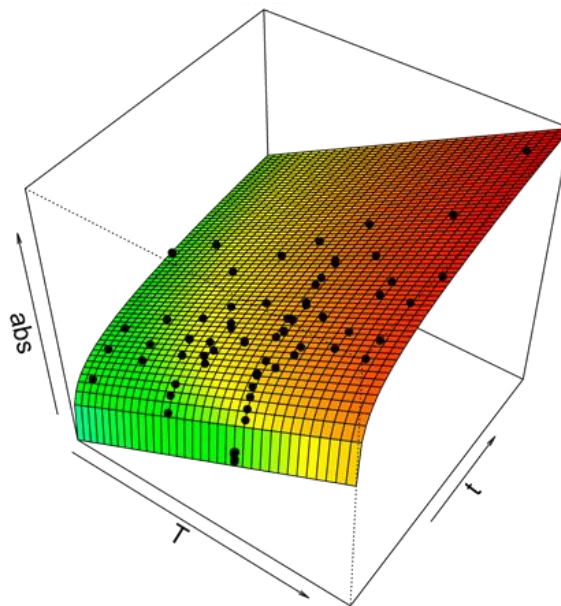


Abbildung 6-60: Oberflächendiagramm der Werte aus dem gewählten Modell zur Abschätzung der Exzitonwellenlänge von CdSe Quantum Dots im Vergleich mit tatsächlich gemessenen Werten.

### 6.4.5.2 Zusammenhang der Fluoreszenzeigenschaften mit den Prozessparametern

Für die meisten optischen Anwendungen von Quantum Dots wird nicht die Extinktion der Partikel genutzt, sondern deren Fluoreszenz spielt eine größere Rolle. Daher ist es wichtig auch die Fluoreszenzpeaks der hergestellten Partikel zu untersuchen. In Abbildung 6-61 ist deutlich zu erkennen, dass der Fluoreszenzpeak linear abhängig ist von der Position des Exzitonpeaks. Deutlich ist auch die Stokes-Verschiebung dieser Emissionswellenlänge auszumachen. Bei genauerem Betrachten wird jedoch deutlich, dass diese Rotverschiebung nicht konstant ist, sondern sich mit zunehmender Wellenlänge verringert.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

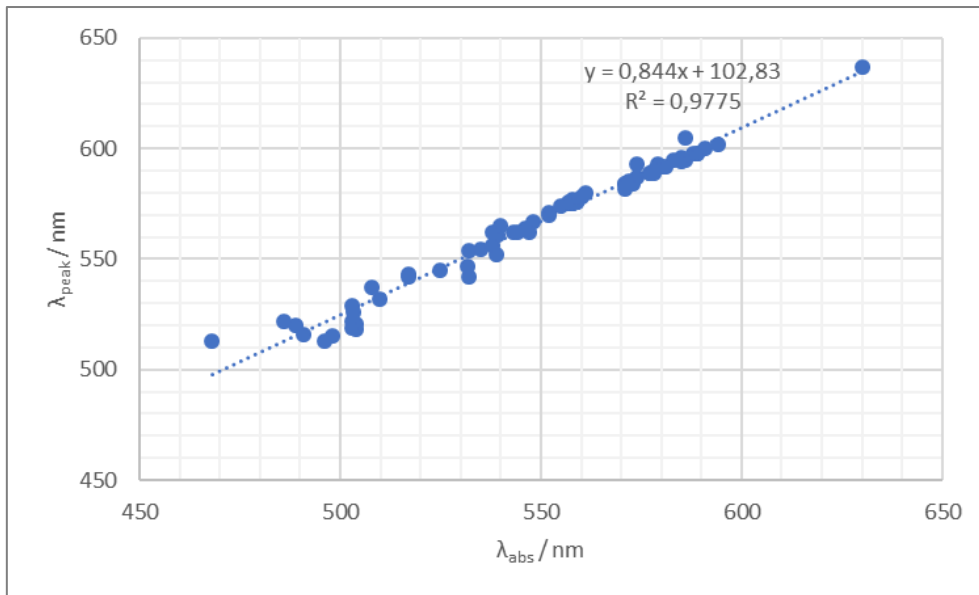


Abbildung 6-61: Zusammenhang des Fluoreszenzpeaks und der Exzitonwellenlänge von CdSe Quantum Dots, synthetisiert mit dem HIMIX Reaktor.

Die Stokes-Verschiebung wird bei nahezu allen Fluorophoren beobachtet. Er ist dadurch bedingt, dass eine Elektron nach der Absorption eines Photons selten im vibronischen Grundzustand des angeregten Zustandes vorliegt. Dies lässt sich nach dem Franck-Codon-Prinzip damit erklären, dass eine Übergang aus einem Zustand in einen anderen dann besonders wahrscheinlich ist, wenn dessen Wellenfunktion mit der Funktion des aktuellen Zustand am stärksten überlappt. [63,64] Nach der Kasha-Regel erfolgt die Emission jedoch aus dem energetisch niedrigsten angeregten Zustand. [65] Es kommt also zunächst zur strahlungsfreien Desaktivierung des Elektrons in den Grundzustand des angeregten Zustands durch innere Umlagerung.

Mit zunehmender Größe der Quantum Dots wird auch der Potentialtopf größer, den der Nanopartikel darstellt. Dadurch steigt die Anzahl der vorliegenden Energiebänder, wie in Abbildung 6-1 in Kapitel 6.1 schematisch dargestellt. Der Abstand zwischen Vibrationszuständen wird dadurch auch kleiner, was darin resultiert, dass die Größe der Stokes-Verschiebung geringer wird, je größer die Quantum Dots werden. Dies ist auch im linken Teil von Abbildung 6-62 deutlich zu beobachten. Mit zunehmender Exzitonwellenlänge nimmt die Stokes-Verschiebung stetig ab.

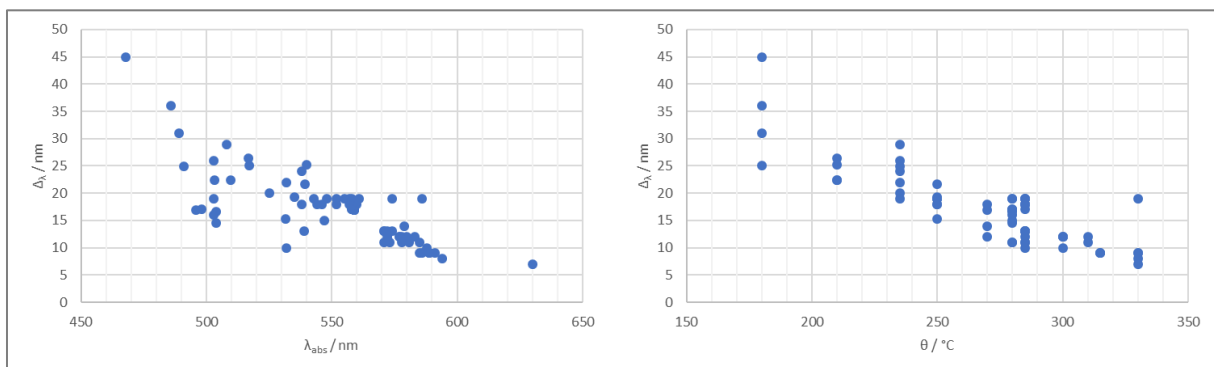


Abbildung 6-62: Zusammenhang der Stokes-Verschiebung des Fluoreszenzpeaks mit der Exzitonwellenlänge und der Reaktionstemperatur.

Besonders interessant ist jedoch, dass sich in Abbildung 6-62 auch eine starke Korrelation der Stokes-Verschiebung mit der Reaktionstemperatur beobachten lässt. Mit einem Korrelationskoeffizienten von  $-0,868$  ist dieser Zusammenhang sogar noch ausgeprägter, als der Zusammenhang mit der

Exzitonwellenlänge mit  $-0,775$ . Daher kann diese Korrelation nicht allein darauf zurück geführt werden, dass bei höherer Temperatur tendenziell größere Partikel entstehen. Es muss also noch einen anderen Effekt geben, der dazu führt, dass die Stokes-Verschiebung bei höheren Reaktionstemperaturen reduziert wird. Die Rotverschiebung der Emission von Quantum Dots kann auch durch das Vorhandensein von Oberflächendefekten verstärkt werden. [66,67] Es ist also möglich, dass eine höhere Reaktionstemperatur die Vermeidung solcher Defekte begünstigt und es dadurch zu einer geringeren Stokes-Verschiebung kommt.

Neben der Wellenlänge der Fluoreszenz ist auch deren Halbwertsbreite ein wichtiger Parameter der optischen Eigenschaften von Quantum Dots. Für die synthetisierten CdSe Kerne wurden Halbwertsbreiten von 35 nm bis 65 nm gefunden. Werden diese Halbwertsbreiten in Abbildung 6-63 gegen die Peakposition der Fluoreszenz aufgetragen, zeigt sich kein klar erkennbarer Zusammenhang.

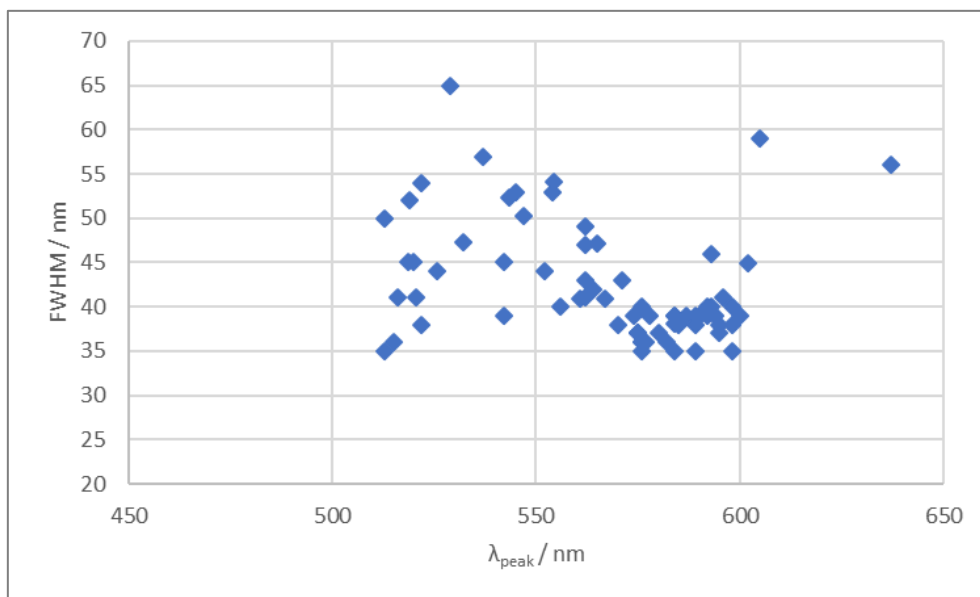


Abbildung 6-63: Halbwertsbreite von CdSe Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor aufgetragen gegen den Fluoreszenzpeak.

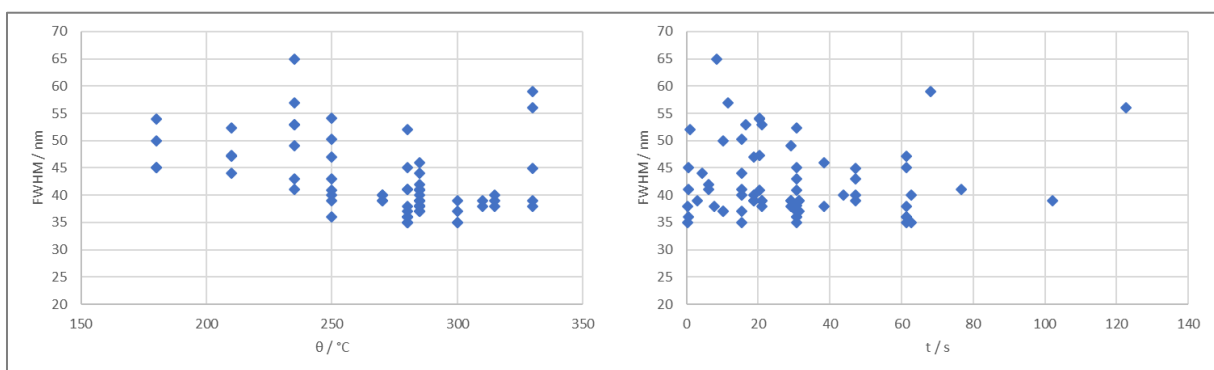


Abbildung 6-64: Halbwertsbreite von CdSe Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor aufgetragen gegen die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit.

Wird die erzielte Halbwertsbreite gegen die beiden Prozessparameter Temperatur und Verweilzeit aufgetragen, zeigt sich ebenfalls keine direkte Abhängigkeit. Jedoch wird in Abbildung 6-64 auffällig, dass sich in Bezug auf die Temperatur eine gewisse Tendenz abzeichnet. Höhere Temperaturen führen im Durchschnitt zu geringeren Halbwertsbreiten. Es besteht jedoch eine Pearson-Korrelation von gerade einmal  $-0,414$ . Damit kann noch nicht von einem eindeutigen Zusammenhang gesprochen

werden. Dennoch lässt sich ausmachen, dass es ein gewisses Minimum der Halbwertsbreite bei Temperaturen zwischen 280°C und 320 °C gibt.

### 6.4.5.3 Schema zu Festlegung der idealen Prozessparameter

Mit der Kenntnis des Korrelationsmodells der Prozessparameter und den Erkenntnissen über die Halbwertsbreite lässt sich ein Schema aufstellen für die gezielte Herstellung einer bestimmten Größe an Quantum Dots. Diese gliedert sich in vier Schritte:

Zunächst müssen die baulichen Bedingungen und die Wunschwellenlänge vorgegeben werden. Auch über die Temperatur wird hier bereits eine Vorgabe gemacht. Da sich gezeigt hat, dass die Halbwertsbreite um eine Reaktionstemperatur von 300 °C schmaler ausfällt, wird empfohlen diese vorzugeben.

Aus den Vorgaben folgt die Berechnung des Reaktorvolumens, der benötigten Verweilzeit zum Erreichen der Sollwellenlänge und aus diesen beiden Werten eine Flussrate der beiden Präkursorpumpen. Dazu wird das Excel-Modells aus Tabelle 6-4 verwendet. Für die Umrechnung der Fluoreszenzwellenlänge in die zugehörige Exzitonwellenlänge wird der Zusammenhang aus Abbildung 6-61 verwendet.

In den nächsten beiden Schritten wird zunächst geprüft, ob die berechnete Flussrate im Intervall eines sinnvollen Betriebs der Pumpen liegt. Für die verbauten Knauerpumpen liegt dieser zwischen 0,1 ml min<sup>-1</sup> und 10 ml min<sup>-1</sup>. Sollte die berechnete Flussrate außerhalb dieses Intervalls liegen, wird eine Korrektur vorgenommen. Dazu wird eine Flussrate innerhalb des Intervalls vorgegeben und eine neue Reaktionstemperatur berechnet.

Ob mit Korrekturrechnung oder ohne werden am Ende des Schemas eine Reaktionstemperatur und eine Flussrate für beide Pumpen vorgegeben.

*Tabelle 6-5: Schema für die Festlegung der Prozessparameter zur Synthese von CdSe Quantum Dots einer gewünschten Wellenlänge mit dem HIMIX Reaktor.*

Vorgaben	Berechnung	Prüfung	Korrektur	
$\lambda_{abs}$ oder $\lambda_{peak}$	$\lambda_{abs} = \frac{\lambda_{peak} - 102,83}{0,844}$		$t = \frac{V_{HIMIX}}{\dot{V}_{max/min}} * \frac{60 s}{1 min} * \frac{1}{2}$	
$\theta_{soll}$ (300 °C)	$t = e^{\frac{\lambda_{abs} - 142,61 - 0,664 * (\theta + 273,15)}{15,433}}$		$T = \frac{\lambda_{abs} - 142,61 - 15,443 * \ln(t)}{0,664}$	$\theta_{soll}$
$l_{HIMIX}$ (260 cm) $ID_{HIMIX}$ (0,05 cm)	$V_{HIMIX} = \frac{\pi}{4} * ID_{Reaktor}^2 * l_{HIMIX}$			
	$\dot{V}_1 = \dot{V}_2 = \frac{V_{HIMIX}}{t} * \frac{60 s}{1 min} * \frac{1}{2}$	[0,1 ml min <sup>-1</sup> ; 10 ml min <sup>-1</sup> ]		$\dot{V}_{sol}$

Für das Schema wird davon ausgegangen, dass für beide Präkursorpumpen die gleiche Flussrate eingestellt wird. Das stöchiometrische Verhältnis von Cd : Se muss also über die Konzentrationen der Vorlagen erfolgen. Anderenfalls muss dies in die Berechnung der Flussraten mit einbezogen werden.

Werden die Prozessparameter nach dem vorliegenden Schema eingestellt, ist nicht zweifelsfrei sichergestellt, dass die gewünschte Wellenlänge genau getroffen wird. Es sind daher gegebenenfalls Anpassungen notwendig. Diese können entweder durch den Bediener selbst erfolgen oder über die

Nutzung eines internen Reglers. Dieser wird im Kapitel 6.4.9 unter der Bezeichnung virtueller Regler noch näher beschrieben.

Mit den Beschränkungen der Pumpenflussrate und den gegebenen Reaktordimensionen lässt sich theoretisch ein Spektrum an möglichen Fluoreszenzwellenlängen von 483 nm bis 626 nm erschließen. In Abbildung 6-65 ist ein Vergleich dargestellt zwischen den Wellenlängen, die in den Versuchsreihen für dieses Kapitel erzeugt wurden und dem theoretisch herstellbaren Intervall. Es ist ersichtlich, dass ein Großteil des möglichen Spektrums tatsächlich mit in die Auslegung des Korrelationsmodells mit eingeflossen ist. Lediglich im unteren, blauen Bereich zeigt sich ein Defizit. Des Weiteren ist anzumerken, dass sich mit dem HIMIX Reaktor in der für dieses Kapitel verwendeten Bauform noch nicht das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts abdecken lässt. Durch Umbauten des Reaktors ließe sich das erreichbare Spektrum noch erweitern. Wird die Reaktionsstrecke im HIMIX Reaktor auf 0,85 m verkürzt, lässt sich theoretisch eine Fluoreszenz von 468 nm erzielen. Ebenso kann dem HIMIX eine weitere Sandwichreaktor als Verweilstrecke angeschlossen werden. Bei einer Länge von 10 m und einem Innendurchmesser von 1 mm könnten so theoretisch auch Kerne mit einer Fluoreszenz von 663 nm hergestellt werden.

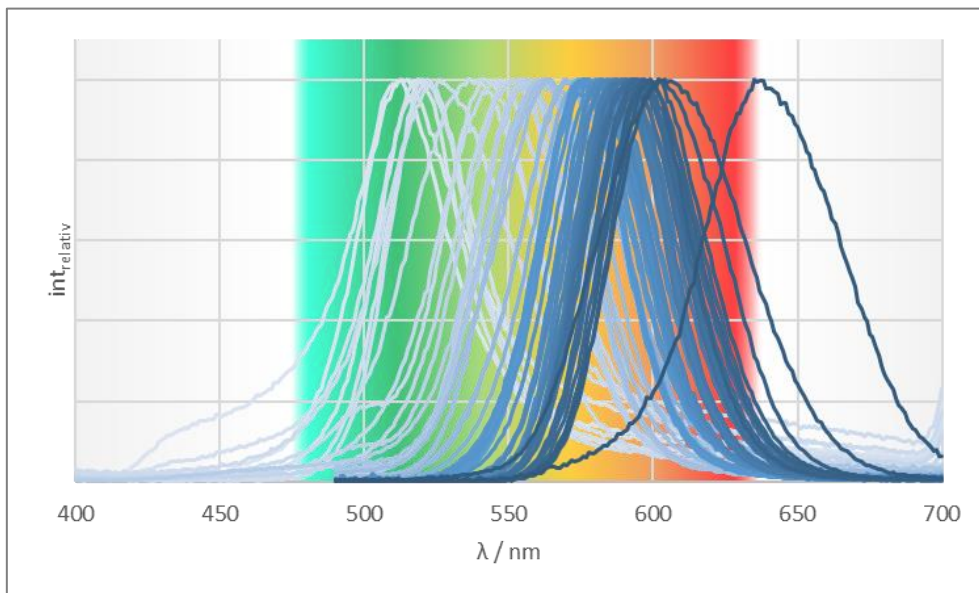


Abbildung 6-65: Fluoreszenzwellenlängen der mit dem HIMIX Reaktor synthetisierten CdSe Quantum Dot Kerne. farbige hinterlegt sind die Wellenlängen, die sich theoretisch mit dem vorliegenden Aufbau realisieren lassen.

Das zugängliche Intervall der Fluoreszenzwellenlängen ist jedoch nicht der einzige Faktor der noch Raum für Optimierungen bietet. Werden die erzeugten Fluoreszenzspektren der Proben in Punkte im CIE-Diagramm umgerechnet, zeigt sich neben der unvollständigen Abdeckung ein weiteres Defizit. In Abbildung 6-66 kann klar erkannt werden, dass vor allem die Spektren im grünen Bereich wenig Farbreinheit aufweisen. Dies drückt sich im CIE-Diagramm durch den Abstand zur Randlinie aus.

Je breiter das Emissionsspektrum einer Lichtquelle ist, desto mehr Farben werden von ihr abgedeckt und desto stärker nähert es sich weißem Licht. Dieses findet als Mischung der drei Ausgangsfarben Blau, Rot und Grün genau zwischen diesen, in der Mitte des CIE-Diagramms. Je weiter eine Lichtquelle sich vom Weißpunkt entfernt und dem Rand der Diagramms nähert, desto einfarbiger oder farbechter ist diese. Für die hergestellten CdSe Quantum Dots bedeutet dies, dass ihre Halbwertsbreite zu groß ist. Um das CIE-Diagramm noch besser abdecken zu können, ist daher eine Optimierung der Halbwertsbreite notwendig. Dazu bieten sich mehrere Methoden an, die in den folgenden Kapiteln behandelt werden.

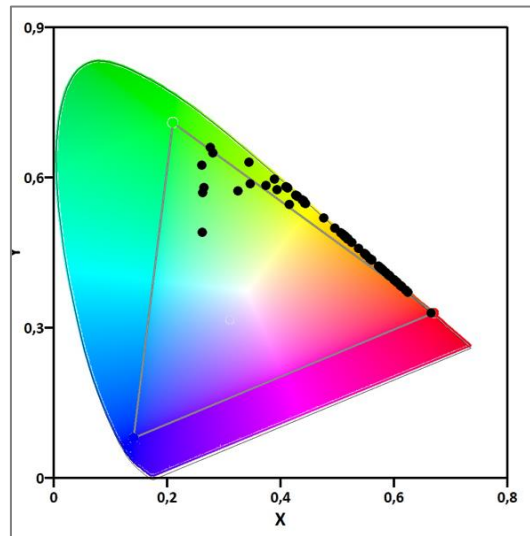


Abbildung 6-66: Lage der Fluoreszenz der mit dem HIMIX Reaktor synthetisierten CdSe Kerne im CIE-Diagramm.

#### 6.4.5.4 Produktionspräzision des HIMIX

Neben der Kenntnis des zugänglichen Intervalls an herstellbaren Wellenlängen ist es auch relevant, mit welcher Auflösung es möglich ist diese einzustellen. Dazu wurde ein Versuch mit kontinuierlich veränderter Temperatur bei konstanter Flussrate durchgeführt. Während der Temperaturerhöhung von 250 °C auf 350 °C bei einer Verweilzeit von etwa 29 s wurden in zwei Well-Plates 192 Proben von wenigen Mikrolitern gesammelt wie in Abbildung 6-69 zu sehen. Gleichzeitig wurden durchgängig das Extinktionsspektrum dieser Proben bestimmt.

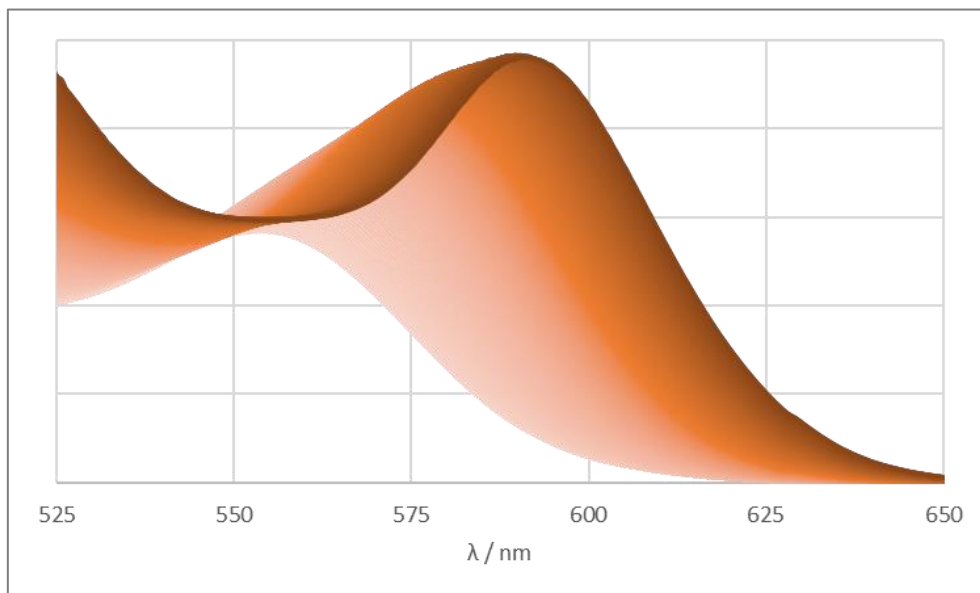


Abbildung 6-67: 192 Extinktionsspektren von CdSe Quantum Dots aufgezeichnet während einer Temperaturrampe von 250 °C auf 350 °C im HIMIX Reaktor. Farbverlauf: hell) frühe Messung, niedrige Temperatur; dunkel) späte Messung, hohe Temperatur.

In Abbildung 6-67 sind die Extinktionsspektren dargestellt, die während dieser Temperaturänderung inline aufgezeichnet wurden. Darin ist gut zu erkennen, dass sich der Exzitonpeak mit der Zeit hin zu längeren Wellenlängen verschiebt. Die Position des Exzitons und die Temperatur des Reaktors sind in Abbildung 6-68 aufgetragen. Während der ersten 20 s zeigt sich im Temperaturverlauf die typische Verzögerung für Regelstrecken n-ter Ordnung. Danach folgt ein stetiger, steiler Anstieg, der sich einem

Endwert annähern würde. Das Sammeln der Proben wurde jedoch beendet, bevor die Endtemperatur erreicht wurde.

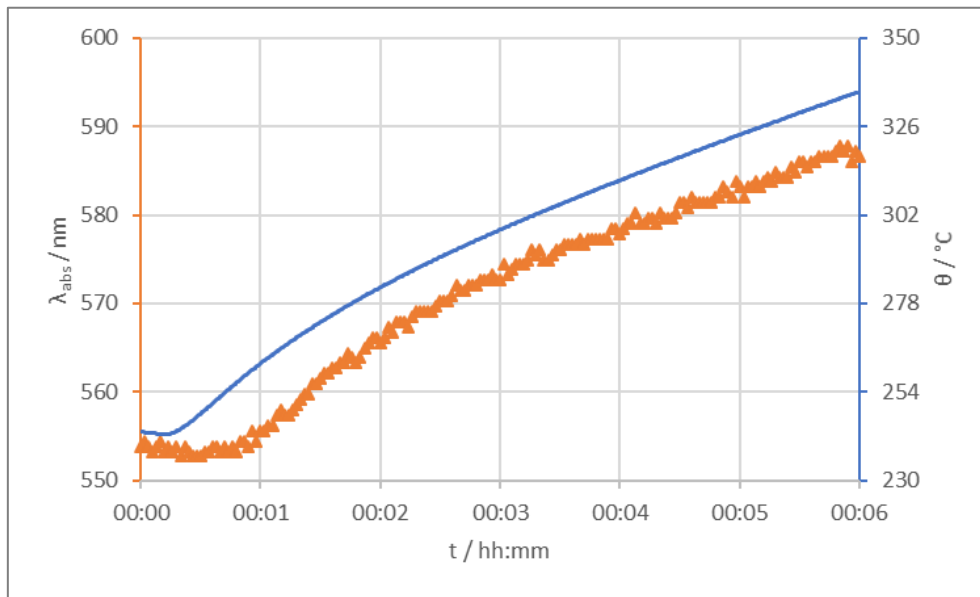


Abbildung 6-68: Wellenlänge des Exzitonpeaks von 192 CdSe Quantum Dot Proben, gemessen während einer Temperaturrampe von 250 °C auf 350 °C im HIMIX Reaktor. –) Temperatur;  $\Delta$ ) Exzitonwellenlänge.

Der Verlauf des Exzitonpeaks folgt dem Temperaturanstieg mit einer Verzögerung von etwa 40 s nach. Dies liegt bei der eingestellten Flussrate von je  $525 \mu\text{l min}^{-1}$  in der Größenordnung der Verweilzeit und ist damit nachvollziehbar. Die Datenpunkte sind mit einer Auflösung von  $0,5 \text{ s}^{-1}$  aufgenommen und entsprechen damit in ungefähr der Rate der Probennahme in das Well-Plate in Abbildung 6-69. Dadurch entspricht ein Spektrum der Reihe in etwa einem Well. Die ermittelten Exzitononen zeigen eine Differenz von durchschnittlich  $< 0,2 \text{ nm}$  von einem Datenpunkt zum nächsten.

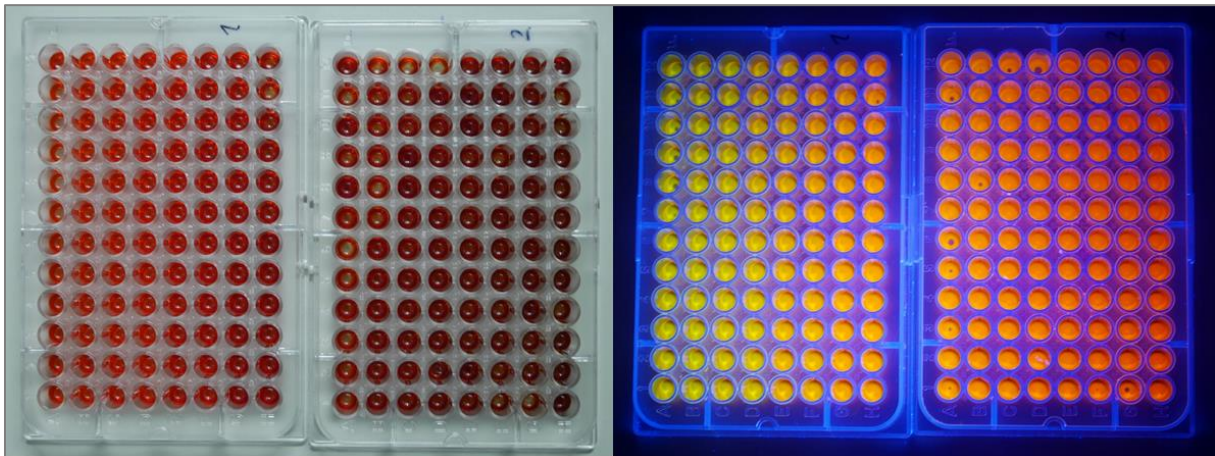


Abbildung 6-69: Well-Plate mit 196 gesammelten CdSe Quantum Dot Proben gesammelt während einer Temperaturrampe über 100 °C mit dem HIMIX Reaktor. Links bei Tageslicht, rechts unter Anregung mit UV-Licht.

Diese  $0,2 \text{ nm}$  Differenz entsprechen der Standardabweichung für den Langzeitbetrieb der Anlage bei konstanten Bedingungen in Kapitel 6.4.4. Es kann also geschlossen werden, dass die Wellenlänge der CdSe Quantum Dots mit einer Auflösung von  $0,2 \text{ nm}$  genau eingestellt werden könnten. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass das verwendete Faser-Spektrometer nur eine Auflösung von etwa  $0,6 \text{ nm}$  bietet. Es ist daher fraglich, ob es für den realen Betrieb sinnvoll ist zu versuchen Sollvorgaben mit höherer Genauigkeit vorzugeben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der HIMIX Reaktor gut dazu geeignet ist ein breites Spektrum an CdSe Quantum Dots im Grammmaßstab herzustellen. Die zugänglichen Fluoreszenzwellenlängen reichen theoretisch von 483 nm bis 626 nm. Diese Wellenlängen können praktisch mit einer Auflösung von  $< 0,6$  nm angezielt werden. Durch die Beschreibung der Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit ließ sich ein Modell aufstellen, mit dem es möglich ist, eine Vorhersage über die erzeugte Wellenlänge zu treffen. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die Stokes-Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge mit zunehmender Partikelgröße kleiner wird und sie ebenfalls eine Korrelation zur Reaktionstemperatur aufweist. Ebenfalls eine Korrelation zur Reaktionstemperatur zeigt die Halbwertsbreite der Emissionsspektren. Diese werden bei abnehmender Partikelgröße breiter. Hierin liegt das größte Optimierungspotential für die CdSe Quantum Dots die mit dem HIMIX hergestellt wurden. Durch die teilweise sehr weite Halbwertsbreite erreichen vor allem Partikel mit einer Fluoreszenz im grünen Bereich keine hohe Farbschärfe. Um den zugänglichen CIE-Farbraum durch diese Quantum Dots noch erweitern zu können, müssen diese Halbwertsbreiten noch enger werden. Auch die Quantenausbeute ist ein weiterer Punkt, der einer Optimierung bedarf. Sie wurde nur für einzelne Proben bestimmt, lag dort jedoch im einstelligen Prozentbereich.

Die durchgeführten Versuche waren in der Lage die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit als relevanteste Prozessparameter zu identifizieren und deren Werthaltigkeit weiter zu verbessern. Wegen der großen Zahl der Einflussfaktoren auf die Fluoreszenz hat sich die Messung des Extinktionsspektrums als geeigneteres Mittel gezeigt das Synthesergebnis zu Charakterisieren. Dies konnte in den kontinuierlichen Versuchen bestätigt werden. In der nächsten Phase der Prozessentwicklung wird versucht die optischen Eigenschaften der CdSe noch weiter zu optimieren.

### Prozessentwicklungsphase 3

*Optimierung - Scale-Up - Ausbeuteerhöhung*

---

#### **6.4.6 Aufarbeitung von CdSe Quantum Dots mittels größenselektiver Fällung**

Die sich in den Versuchen mit dem HIMIX Reaktor gezeigt hat, dass die Halbwertsbreite noch zu breit ist, um das CIE-Diagramm vollständig abzudecken wird nachfolgend versucht diese noch zu schmälern. Ein Grund für eine weite Halbwertsbreite kann eine hohe Partikelgrößenverteilung sein. Daher wird in diesem Kapitel versucht die Halbwertsbreite dadurch zu schmälern, dass verschiedene Größenfraktionen getrennt werden. Als Methode kommt hierzu die größenselektive Fällung (SSP) zum Einsatz.

Zunächst wurde hierfür der Fällungsvorgang an sich untersucht. Dazu wurden 11 Proben mit verschiedenen Emissionswellenlängen äquimolar gemischt. Die Proben wurden so gewählt, dass ihre Fluoreszenzspektren viele Wellenlängen zwischen 500 nm und 600 nm abdeckten. Die Emissionsspektren der gewählten Proben, sowie der Mischung sind in Abbildung 6-70 zusammen aufgetragen. Es fällt auf, dass das Spektrum der Mischung hauptsächlich den rotwelligeren Bereich der einzelnen Proben abdeckt. Dies liegt, wie bereits in Kapitel 6.4.3 beschrieben, an der Eigenabsorption der Partikel, da sich die Teile des Emissions- und des Absorbanzspektrums überlappen.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

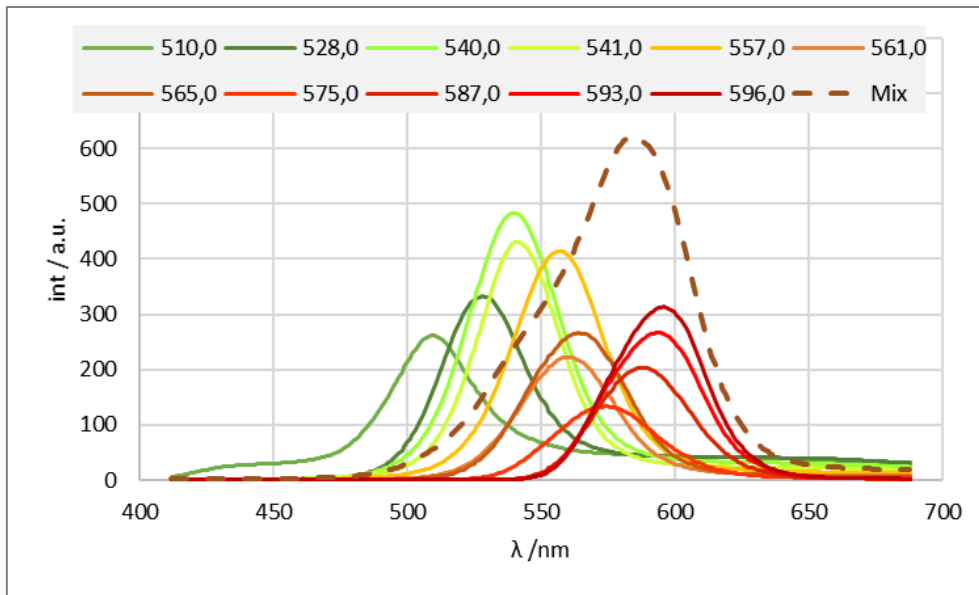


Abbildung 6-70: Fluoreszenzspektren der Mischung aus verschiedenen CdSe Quantum Dot Proben für Versuche zur SSP.

Nach dem Mischen wurden 5 ml der Quantum Dot Lösung mit 10 ml Toluol verdünnt. Zu dieser Lösung wurde sukzessive Methanol dosiert, um die Polarität zu erhöhen. Nach jeder Zugabe wurde die Lösung 2 min homogenisiert und anschließend auf eine Trübung überprüft. Trat eine Trübung der Mischung auf, wurde der Ansatz zentrifugiert. Setzte sich dabei ein Bodensatz ab, wurde der Überstand in ein neues Gefäß überführt und der Niederschlag in Toluol redispergiert. In Abbildung 6-71 ist der Verlauf dieser Dosierung aufgetragen.

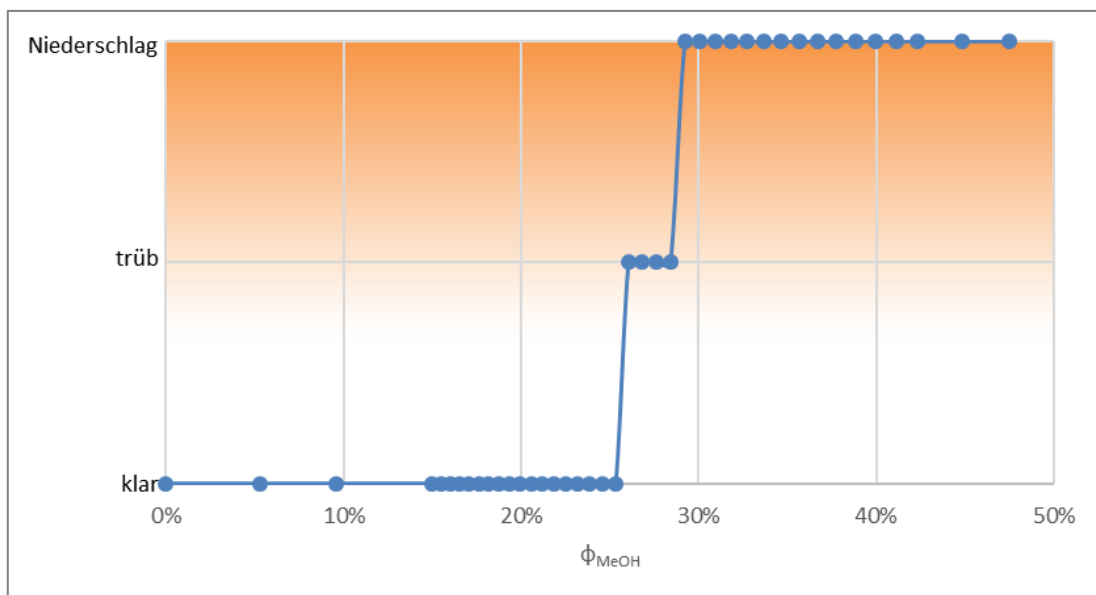


Abbildung 6-71: Verlauf der Methanoldosierung beim Versuch zur SSP. Im weißen Bereich zeigte sich keine Trübung nach der Zudosierung, im orangenen Bereich konnten Partikel niedergeschlagen werden. Im Zwischenbereich zeigte sich zwar eine Trübung, es ließen sich jedoch keine Partikel niederschlagen.

Ab einem Volumenanteil von etwa 29% Methanol ließen sich Partikel aus der Lösung abtrennen. Bis zu einem Anteil von 45% konnten diese klar von der Oberphase getrennt werden. Bei einem Anteil von > 47% bildeten sich beim Zentrifugieren jedoch zwei flüssige Phase aus, so dass eine Trennung durch Dekantieren nicht mehr ideal möglich war. Dies ist bedingt dadurch, dass sowohl ODE als auch TOP nicht vollständig mit Methanol mischbar ist. Bis zu diesem Punkt konnten dennoch 16 Fraktionen gesammelt werden.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

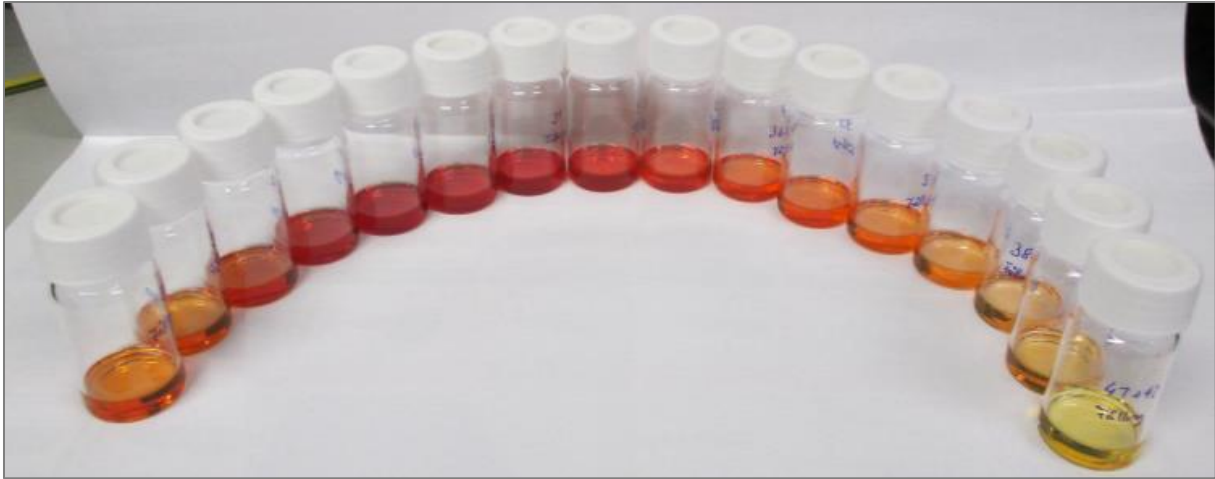


Abbildung 6-72: Fraktionen von CdSe Quantum Dots nach der Trennung einer Mischung mittels SSP.

Von allen Fraktionen wurden Extinktions- und Fluoreszenzspektren aufgezeichnet und darüber wichtige Parameter ermittelt. Die Fluoreszenzspektren, die in Abbildung 6-73 zu sehen sind, erstrecken sich über das gleiche Intervall wie die ursprünglich gemischten Proben. Ganz grob findet sich zwischen den Fraktionen eine Abstufung von etwa 5 nm bis 10nm. Eine deutliche Ausnahme bildet dabei die erste gewonnene Fraktion. Diese weist eine deutlich niedrigere Emissionswellenlänge auf, als die folgenden Fraktionen und emittiert im grünen Bereich um 540 nm. Die nächsten sechs Fraktionen finden sich alle am anderen Ende des Intervall zwischen 590 nm und 600 nm wieder. Von dort ab sinkt die Emissionswellenlänge mit jeder weiteren Fraktion stetig ab.

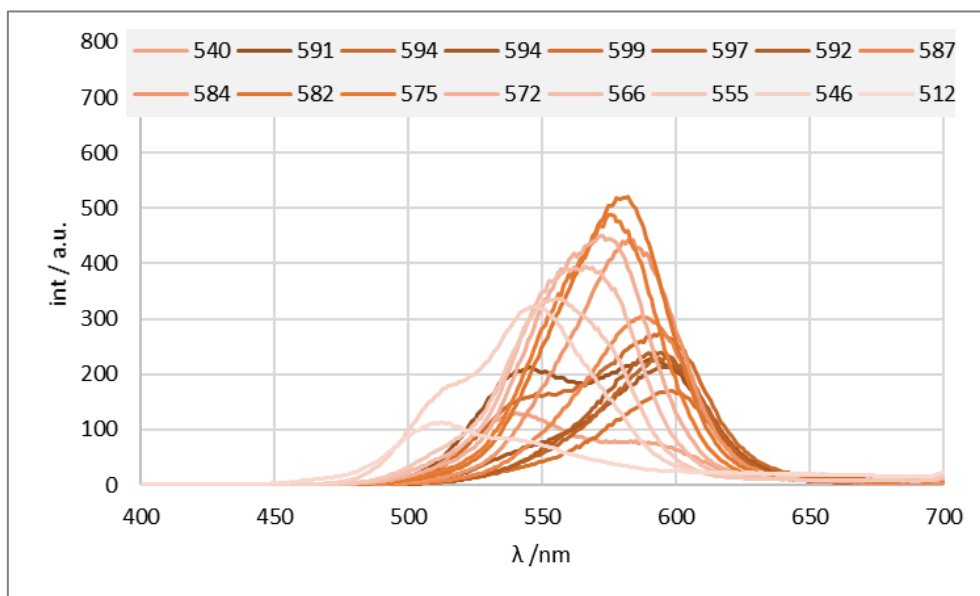


Abbildung 6-73: Fluoreszenzspektren der 16 Fraktionen nach einer SSP einer Mischung aus CdSe Quantum Dots. In der Legende sind die Fraktionen in der Reihenfolge des Niederschlagens aufgetragen.

Der unstetige Verlauf der Fluoreszenzpeaks der einzelnen Fraktionen wird durch die Extinktionsspektren bestätigt. Wird über die Wellenlänge des Exzitonpeaks der Partikeldurchmesser berechnet zeigt sich auch hier, dass mit der ersten Fraktion kleinere Partikel ausfallen, als mit den folgenden Fraktionen. Allerdings fällt die Differenz hierbei nicht so drastisch aus, wie bei der Fluoreszenz. Das ist auch dadurch bedingt, dass die Fluoreszenzspektren der ersten drei abgetrennten Fraktionen keinen klaren Peak aufweisen, sondern sich über einen weiten Bereich erstrecken.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

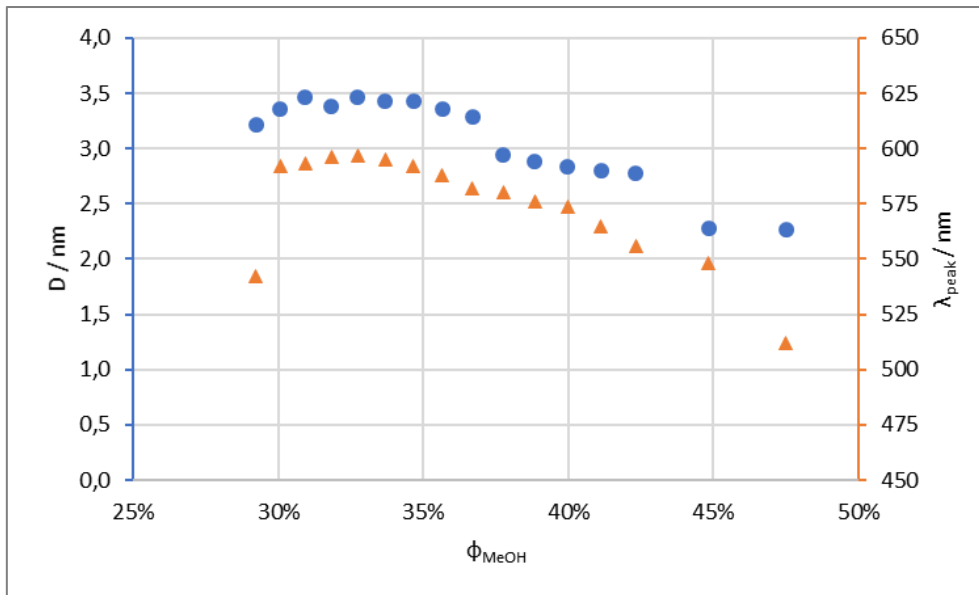


Abbildung 6-74: Partikeldurchmesser und Fluoreszenzwellenlänge der 16 Fraktionen nach der SSP einer Mischung aus CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit des Volumenanteils an Methanol.

Werden Peakposition und Partikeldurchmesser gegen den Volumenanteil an Methanol aufgetragen zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beiden Messungen. Dies ist in Abbildung 6-74 vergleichend dargestellt. Für beide Fälle zeigt sich die gleiche Unstetigkeit deren Form an ein Polynom zweiten Grades erinnert. Ab einem Volumenanteil von etwa 32% ließ sich die Mischung aus verschiedenen Partikelgrößen dennoch klar voneinander trennen.

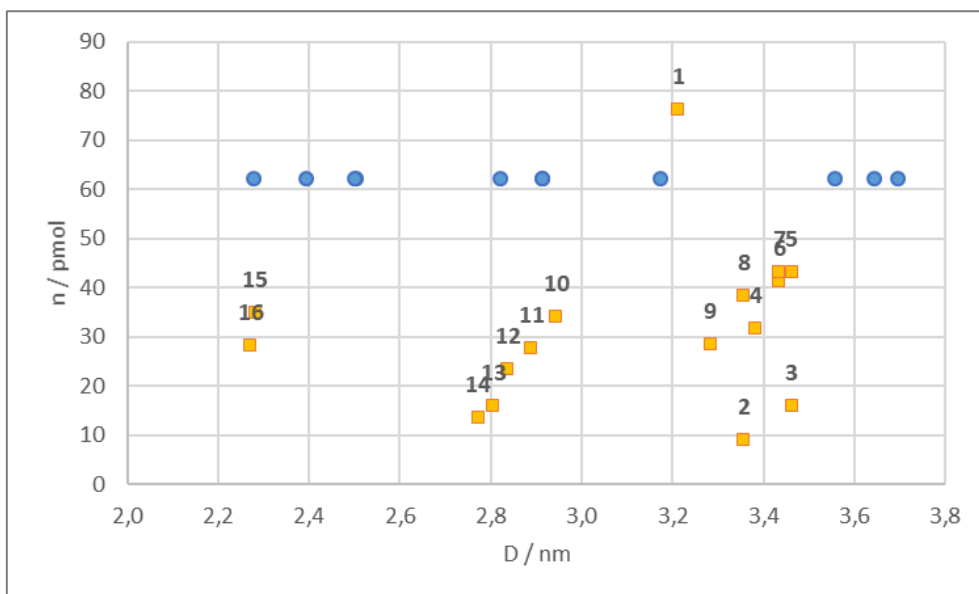


Abbildung 6-75: Stoffmenge der einzelnen Fraktionen an CdSe Quantum Dots vor und nach einer SSP. ●) vor der Fällung; ■) nach der Fällung. Die Datenbeschriftung gibt die Fällungsfraction an.

Neben der Emission und dem Durchmesser der einzelnen Fraktionen wurde über des Lambert-Beer'sche Gesetz auch deren Stoffmenge bestimmt. Dadurch zeigt sich in Abbildung 6-75 ein deutlicher Unterschied vor und nach der SSP. Bei der Zusammenstellung der Mischung wurden alle Proben in gleicher Stoffmenge zugegeben. Durch die sequenzielle Trennung zeigt sich eine Fraktion, welche die anderen deutlich dominiert und etwa die doppelte Stoffmenge der nächst kleineren Fraktion aufweist. Es handelt sich dabei um die erste niedergeschlagene Fraktion. Die nächsten beiden Fraktionen weisen nicht nur eine deutlich abweichende Größe auf, ihr Stoffmenge fallen auch deutlich

geringer aus. Mit den folgenden Fraktionen nimmt die jeweilige Stoffmenge zunächst zu, bevor sie ab der achten Fraktion wieder stetig abnimmt. Nur die letzten beiden Fällungsfraktionen mit deutlich kleineren Partikeln zeigen wieder eine etwas höhere Stoffmenge. Insgesamt konnte nicht die gesamte Stoffmenge der ursprünglichen Mischung wiedergefunden werden, sondern nur etwa 74% davon.

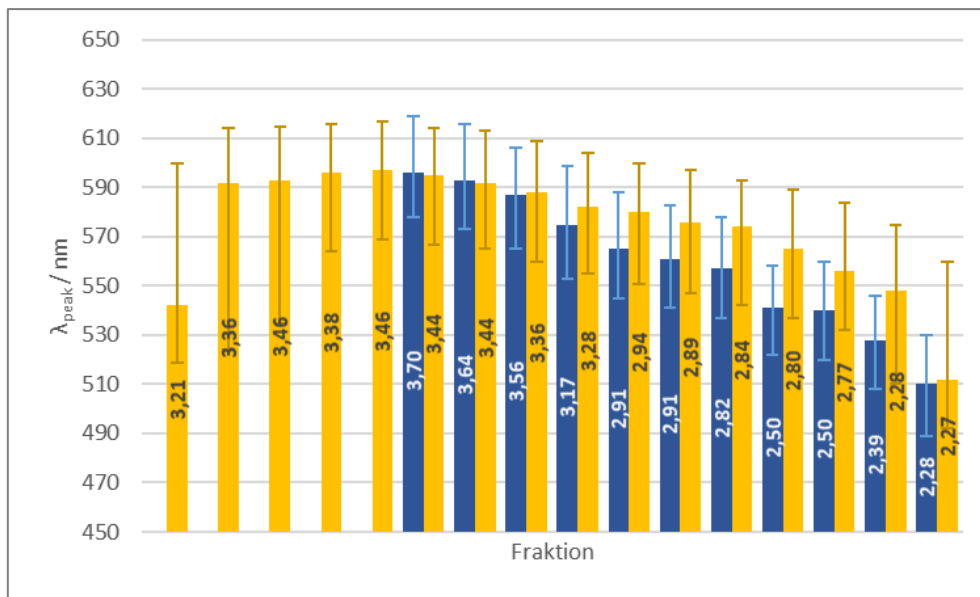


Abbildung 6-76: Vergleich der Partikelgröße und Fluoreszenzwellenlänge der einzelnen Fraktionen vor und nach einer SSP von CdSe Quantum Dots. Die Fehlerbalken entsprechen der Halbwertsbreite der Fluoreszenzspektren und die Beschriftung entspricht dem Partikeldurchmesser. ■ vor der Fällung; ■ nach der Fällung.

Mit der SSP ließ sich die Mischung aus CdSe Quantum Dots also nicht wieder so klar trennen wie dies vor der Mischung der Fall war. Zwar ließ sich die Mischung sogar in mehr Fraktionen aufteilen, als vor dem Mischen zusammen kamen, jedoch entsprechen diese nicht der Zusammensetzung wie sie vorher vorlag. In Abbildung 6-76 sind die einzelnen Fraktionen vor und nach der SSP direkt miteinander verglichen. Es ist gut zu erkennen, dass sich nicht für alle Fraktionen vor der Fällung eine Entsprechung nach der Fällung wiederfindet.

Für eine praktische Anwendung ist es jedoch eher unüblich, dass eine Mischung aus Quantum Dots in gezielte Fraktionen getrennt werden soll. Eher ist es der Fall, dass eine bestimmte Fraktion beziehungsweise Probe durch eine SSP gereinigt werden soll. Dies bedeutet, dass die Größenverteilung fokussiert werden soll, indem zu große und zu kleine Partikelfraktionen entfernt werden. Dadurch soll die Halbwertsbreite geschmälert werden. In Abbildung 6-76 sind neben den Fluoreszenzwellenlängen auch die Halbwertsbreiten als Fehlerbalken aufgetragen. Hier kann gesehen werden, dass sich die Halbwertsbreite nach der SSP kaum von den Werten vor der Fällung unterscheidet. Noch direkter lässt sich dies in Abbildung 6-77 ablesen. Hierin sind die Halbwertsbreiten vor und nach der Fällung gegen die Peakwellenlänge aufgetragen. Durchweg zeigen die Spektren nach der SSP einen breiteren Peak. In dieser Art der Versuchsdurchführung war eine SSP also nicht in der Lage verschiedene Partikelfraktionen klar voneinander zu trennen.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

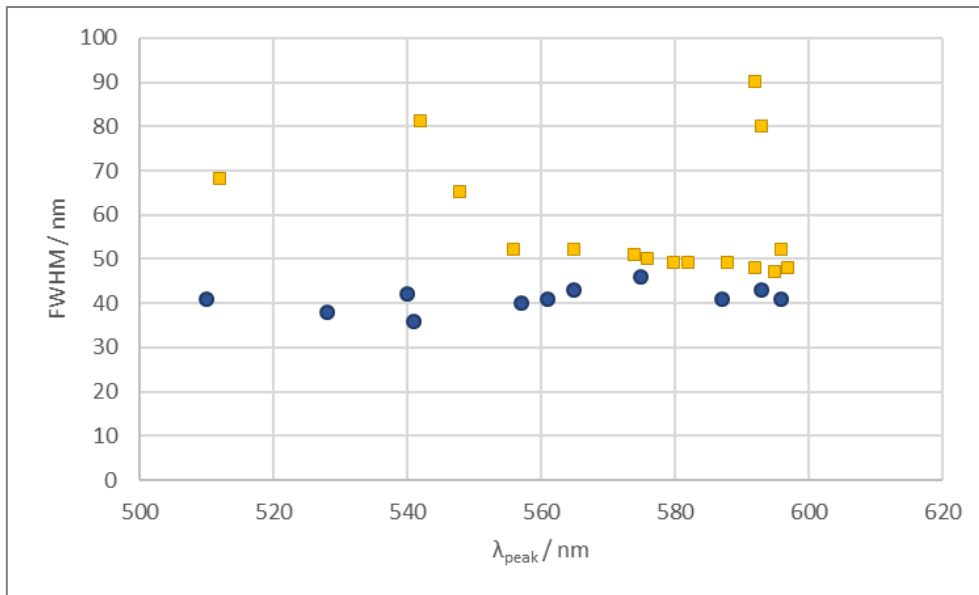


Abbildung 6-77: Halbwertsbreite FWHM der Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots vor und nach einer SSP in Abhängigkeit der Fluoreszenzwellenlänge. ●) vor der Fällung; ■) nach der Fällung.

Trotz des ernüchternden Ergebnisses, bezüglich der Trennung einer Partikelmischung, ließ sich eine wichtige Erkenntnis mit dieser Versuchsreihe bestätigen. Die Größenfraktion, die gefällt wird, hängt vom Volumenanteil an Methanol ab und ist damit beeinflussbar. Mit dieser Erkenntnis wurden zwei weitere Versuche zur Aufreinigung von CdSe Quantum Dots mittels SSP durchgeführt. Zwei Proben der ursprünglichen Mischung wurden dazu ausgewählt wie beschrieben mit Toluol verdünnt und mit je zwei unterschiedlichen Volumenanteilen Methanol versetzt. Für die Volumina wurde sich an dem Verlauf in Abbildung 6-74 orientiert und für den absteigenden Ast der Fluoreszenzwellenlänge Formel 6-10 als Verlauf gefittet.

Formel 6-10: Formel zur Abschätzung des benötigten Volumenanteils an Methanol  $\Phi_{MeOH}$  zum Niederschlagen von CdSe Quantum Dots mit einer bestimmten Fluoreszenzwellenlänge  $\lambda_{peak}$ .

$$\Phi_{MeOH} = -1,673 * 10^{-5} * \lambda_{peak}^2 + 1,683 * 10^{-2} * \lambda_{peak} - 3,756$$

Mit dieser Formel wurde zunächst eine Wellenlänge angestrebt, die 15 nm über der Zielwellenlänge der beiden Proben lag, um somit zu große Partikel zu entfernen. Anschließend wurde weiter Methanol zugegeben, um exakt die Wellenlänge der beiden Proben zu treffen. Dadurch sollten zu kleine Partikel im Überstand zurück bleiben.

Für beide Versuche wurde nicht nur die gewünschte Fraktion untersucht, sondern auch die vermeintlich zu großen und zu kleinen Anteile. Über die Fluoreszenz- und Extinktionsspektren wurden die Peakwellenlänge, die Halbwertsbreite, die Partikelgröße und die Stoffmenge bestimmt. Die Ergebnisse für die beiden Versuche sind in Abbildung 6-78 zusammengetragen.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

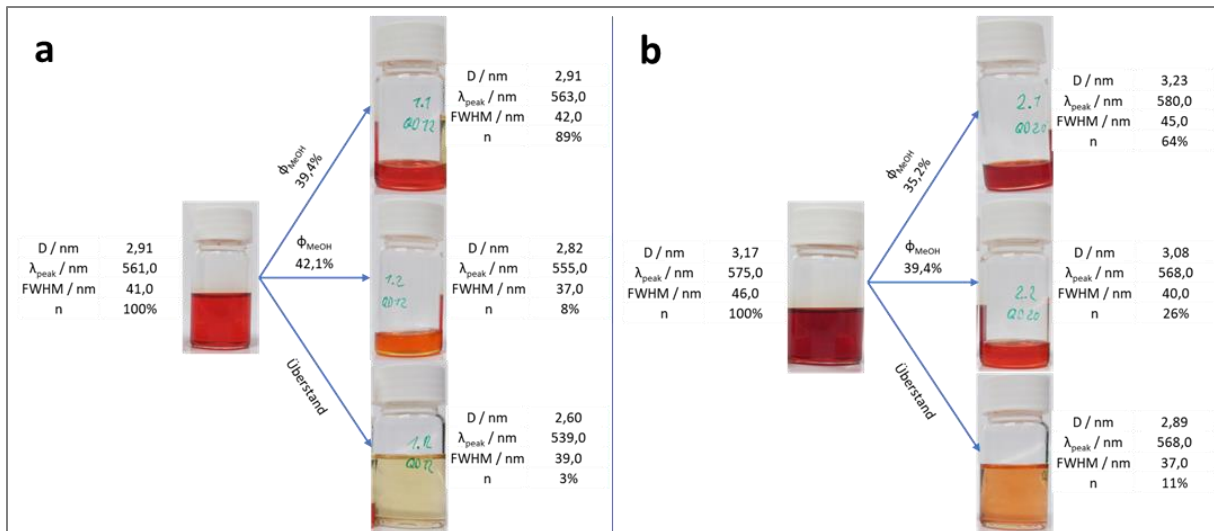


Abbildung 6-78: Parameter zweier Versuche zur Aufreinigung von CdSe Quantum Dots mittels SSP.

Positiv ist zu verzeichnen, dass sich, im Gegensatz zu der vorigen Versuchsreihe, in beiden Fällen die gesamte Stoffmenge nach der SSP wiederfinden lässt. Dabei fällt jedoch auf, dass mit 89% und 64% der Hauptanteil bei beiden Proben bereits nach der ersten Methanolzugabe ausfiel. Es wurden hierbei also nicht nur zu große Partikel niedergeschlagen, sondern fast die gesamte Probe. Die folgenden Fraktionen beinhalten somit nur noch ein Zwölftel bis ein Viertel der Partikel.

Dies spiegelt sich bei Probe a auch darin wider, dass sich die ursprüngliche Probe und der erste Niederschlag kaum unterscheiden was Partikeldurchmesser, Fluoreszenzwellenlänge und Halbwertsbreite angeht. Die Partikel des zweiten Niederschlags sind dagegen etwa 0,1 nm kleiner und fluoreszieren bei 555 nm statt bei 561 nm. Die Zielwellenlänge wurde somit nicht erreicht, sondern unterschritten. Positiv ist zu vermerken, dass die Halbwertsbreite um 4 nm auf 37 nm reduziert werden konnte. Als Überstand bleiben Partikel zurück, die eine nochmals kleinere Partikelgröße zeigen und bei 539 nm emittieren. Interessant ist, dass die Halbwertsbreite mit 39 nm in dieser Fraktion etwas größer ist.

Die Fällung von Probe b zeigt leicht unterschiedliche Ergebnisse. Hier ist es klar gelungen mit der ersten Zugabe von Methanol vornehmlich größere Partikel auszufällen. Der Partikeldurchmesser liegt zwar nur etwa 0,06 nm höher, doch auch die Emission zeigt sich bei 580 nm statt bei 575 nm. Bei der angestrebten Fraktion 2 wurden wieder kleinere Partikel niedergeschlagen, als angestrebt. Der Partikeldurchmesser liegt wie bei Probe a etwa 0,1 nm unter dem Durchmesser der Ausgangsprobe. Auch die Fluoreszenz findet sich bei 568 nm statt der angestrebten 575 nm. Auch bei Probe b konnte mit der zweiten Fällung die Halbwertsbreite um 6 nm reduziert werden. Der zurückbleibende Überstand weist auch hierbei noch kleinere Partikel auf mit einer Emission von 568 nm leuchten diese jedoch in der gleichen Lichtfarbe wie die Fraktion zuvor.

Es kann zusammengefasst werden, dass es diffizil ist Partikel mit der SSP aufzureinigen. Partikel mit einem größeren Partikeldurchmesser konnten nicht abgetrennt werden, ohne einen Großteil an Probe einzubüßen. Wirtschaftlich zeigt sich also nur die Abtrennung kleinerer Partikel, die im Überstand zurück bleiben. Eine zusätzliche Versuchsreihe zeigte ähnliche Ergebnisse, dabei wurde die Mischung der ersten Versuchsreihe nicht sequenziell mit Methanol versetzt, sondern 15 Vials wurden mit je einem anderen Volumenanteil Methanol versehen. Dabei zeigt sich, dass die Emissionswellenlänge des Niederschlags kaum von der Methanolvolumenmenge abhängt. Die Wellenlänge des Überstandes dagegen

schon. Auch dies deutet darauf hin, dass sich mittels SSP hauptsächlich kleinere Partikel abtrennen lassen.

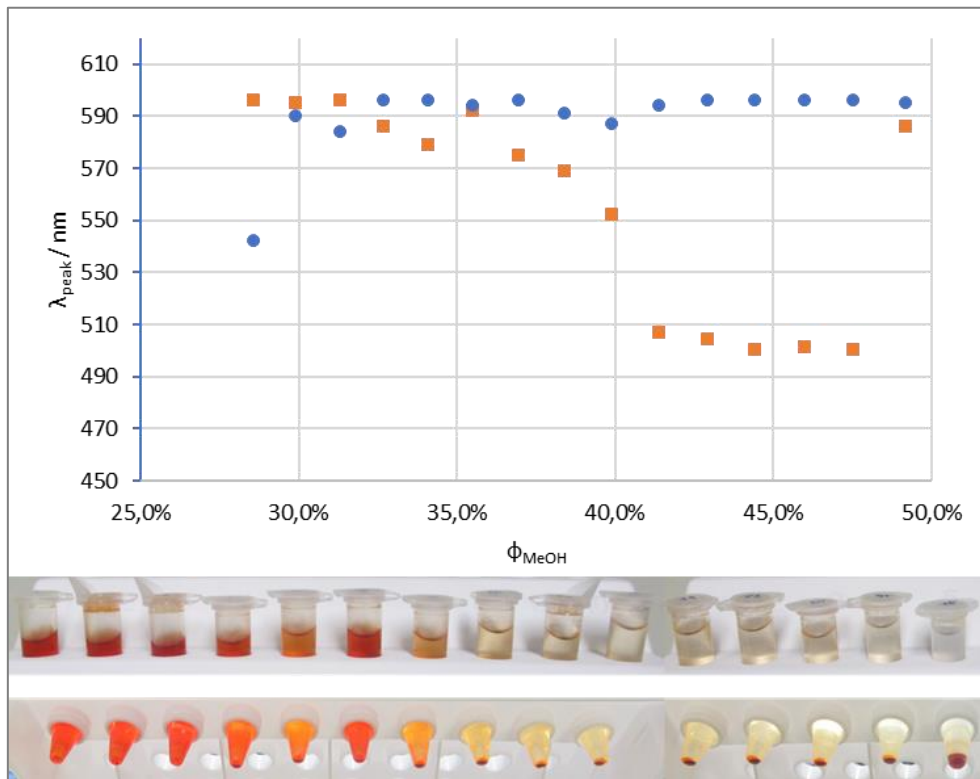


Abbildung 6-79: Fluoreszenzwellenlänge von CdSe Quantum Dots nach der Fällung in Abhängigkeit des Volumenanteils an Methanol. ●) Niederschlag; ■) Überstand. Beim letzten Punkt traten zwei Flüssigphasen auf, wodurch die Messung verzerrt ist.

Für beide mittels SSP aufgereinigte Proben konnte die Halbwertsbreite bei der mittleren, angepeilten Fraktion um etwa 5 nm geschmäler werden. Dies ging jedoch einher mit dem Verlust eines Großteils der Partikel in die erste Fraktion der Fällung. Würden diese beiden Fraktionen vereint und somit nur die kleinen Partikel entfernt, würde zwar die Zielwellenlänge erreicht werden, dafür würde wohl die Reduktion der Halbwertsbreite wieder negiert werden. Insgesamt blieb die Reduktion der Halbwertsbreite im einstelligen Bereich. Um noch weitere Bereiche des CIE-Farbraums abdecken zu können ist jedoch eine Reduktion auf eine Halbwertsbreite von 30 nm und kleiner nötig. Für die Ansprüche dieser Arbeit ist die SSP also nicht ausreichend geeignet, die Halbwertsbreite der CdSe Quantum Dots zu schmälern. Es werden weitere Alternativen untersucht, um die optischen Eigenschaften der Quantum Dots weitergehend zu verbessern.

Durch die Versuche bleibt leider weiterhin unklar, ob die Höhe der Halbwertsbreite durch die Partikelgrößenverteilung verursacht wird, oder durch Struktureffekte. Dass sich die Halbwertsbreite durch die Fällung einzelner Fraktionen reduzieren lässt, den Schluss zu, dass es sich tatsächlich um einen Effekt der Größenverteilung handeln könnte. Dies wurde jedoch nicht durch weitere Messungen der Partikelgröße, beispielsweise mittels TEM, überprüft.

### 6.4.7 CdSe@ZnS Kern-Schale Quantum Dots

Eine weitere Möglichkeit die optischen Eigenschaften von Quantum Dots zu verbessern, ist das Aufwachsen einer Schale aus einem anderen Halbleitermaterial. Diese Schale schirmt die Kernpartikel vor Einflüssen des umgebenden Mediums ab und ist in der Lage Strukturdefekte an der Oberfläche der Kerne auszugleichen. Für CdSe bietet sich dabei ZnS als geeignetes Schalenmaterial an.

#### 6.4.7.1 Batchweises Wachstum einer ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots

Um den Einfluss einer ZnS Schale auf die CdSe Kerne aus dem HIMIX Reaktor zu untersuchen wurden mehrere Versuchsreihen durchgeführt. Zunächst wurde eine Probe aus dem HIMIX im Batchverfahren bei 210 °C für 10 min mit Diethylzink und Hexamethyldisilathian umgesetzt. Dadurch zeigt sich in Abbildung 6-80 neben der Zunahme der Fluoreszenzintensität auch eine klare Verschiebung der Fluoreszenzwellenlänge. Der Fluoreszenzpeak verschiebt sich durch das Schalenwachstum um 15 nm von ursprünglich 595 nm auf 610 nm.

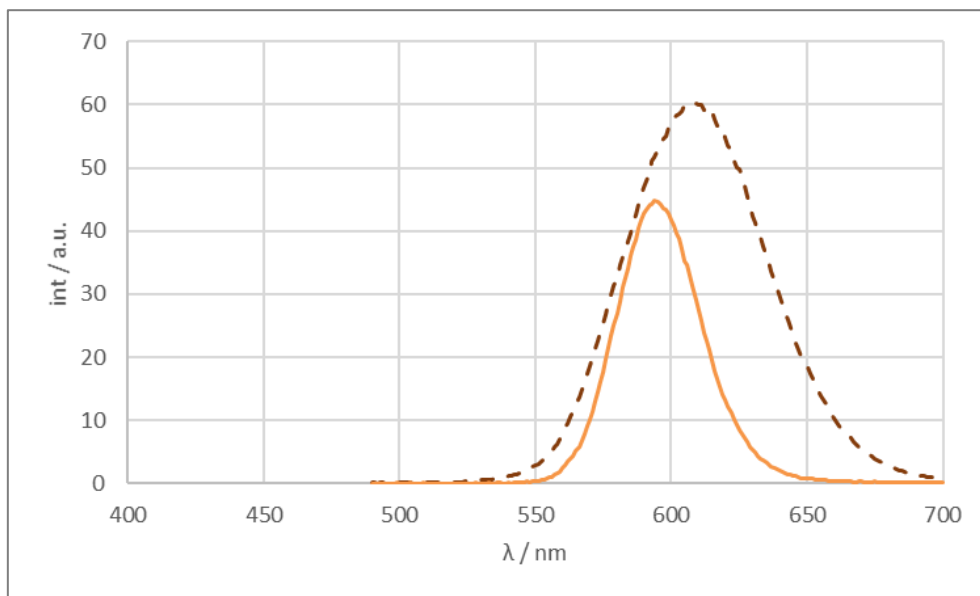


Abbildung 6-80: Fluoreszenzspektrum von CdSe Quantum Dots vor und nach dem Aufwachsen einer ZnS Schale. —)CdSe; - -)CdSe@ZnS

Neben der veränderten Position des Peaks hat sich jedoch durch das Schalenwachstum auch die Halbwertsbreite verschlechtert. Von 37 nm hat die Breite auf 62 nm zugenommen. Damit wurde das Ziel eines schmaleren Fluoreszenzpeaks nicht erreicht.

Positiv zu bemerken ist jedoch, dass die Quantenausbeute der Quantum Dots durch das Aufwachsen der Schale deutlich gesteigert werden konnte. Während die Kerne nur eine Quantenausbeute von 4% zeigten, konnte nach der Synthese 17,8% gemessen werden. Durch die Zugabe von Ölsäure, Oleylamin oder TOP konnte dieser Wert noch weiter gesteigert werden auf 28,4%, 46,6% und 48,7%. Auch wenn zu den Spitzenwerten der Quantenausbeute von CdSe@ZnS von 75% noch ein deutlicher Abstand besteht, stellt dies eine beachtliche Steigerung der Leuchtkraft dar. [68]

Die verwendete Methode zum Aufwachsen einer ZnS Schale weist jedoch zwei Nachteile auf. Ganz offensichtlich ist dabei die Verschiebung des ursprünglichen Fluoreszenzpeaks. Dieser Umstand erschwert die Synthese einer gewünschten Fluoreszenzfarbe enorm, da ein weiteres Wachstum in die Vorhersage einfließen müsste. Die Verschiebung hängt mit einem ungewollten Wachstum der Kernpartikel zusammen, was dadurch bedingt ist, dass die Reaktionstemperatur mit 210 °C relativ hoch ist. Bei dieser Temperatur findet üblicherweise auch das Kernwachstum der CdSe Quantum Dots statt.

Der zweite Nachteil der verwendeten Methode ist die Verwendung von Diethylzink. Dieses ist mit Luftsauerstoff entzündlich, bietet also eine zusätzliche Gefahrenquelle, wenn es außerhalb einer Glovebox verwendet werden soll. Gerade die Überführung in einen kontinuierlichen Prozess als Benchtop System ist dadurch erschwert.

Um die beiden Nachteile der Methode zu umgehen, wurde ein weiteres System getestet, bei welchem ein Single Source Präkursor zum Einsatz kam. Zinkdiethyldithiocarbamat (ZDEC) dient sowohl als Zink- als auch als Schwefelquelle. Es reagiert bereits ab 120 °C zu ZnS. Mit diesem Präkursor wurden ebenfalls eine Reihe an Versuchen durchgeführt, um die Veränderung der optischen Eigenschaften der CdSe Kerne zu untersuchen.

Zunächst wurde in einem Batchversuch eine Schale von etwa 7 Monolagen bei einer Temperatur von 120°C auf grüne CdSe Kerne aus dem HIMIX aufgewachsen. Während der Versuchszeit wurden in bestimmten Abständen Proben entnommen, um den Wachstumsprozess nachverfolgen zu können.

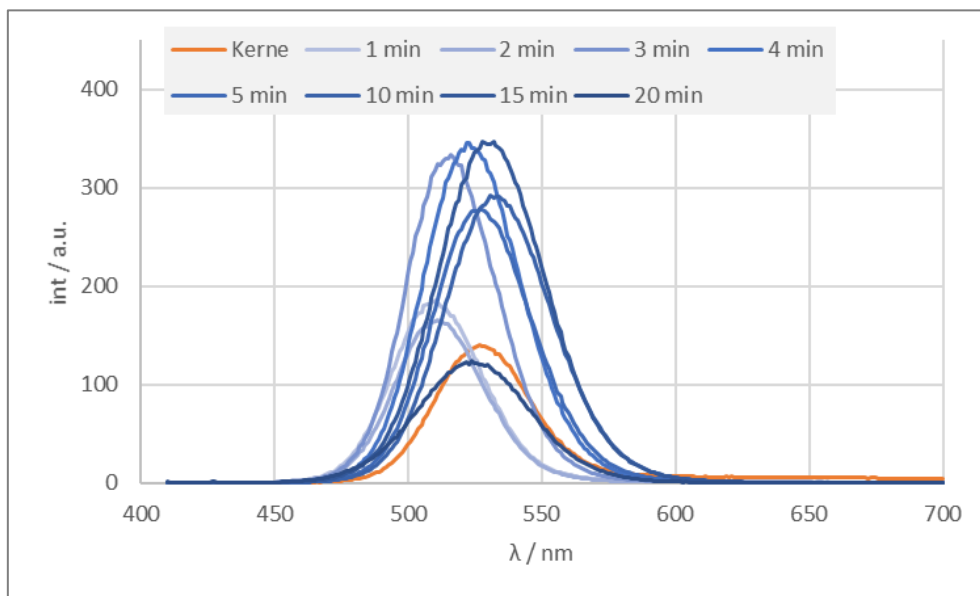


Abbildung 6-81: Fluoreszenzspektren während des Wachstums von CdSe@ZnS Quantum Dots mit 7 Monolagen der Schale bei einer Temperatur von 120 °C.

Innerhalb der ersten Minuten des Schalenwachstums zeigt sich eine deutliche Verschiebung des Fluoreszenzpeaks. Diese Verschiebung erfolgt jedoch in Richtung kürzerer Wellenlängen. Erst allmählich wandert der Peak anschließend wieder hin zu längeren Wellenlängen. Nach etwa 5 min ist wieder die ursprüngliche Position erreicht. In der verbleibenden Reaktionszeit wandert der Peak noch einige nm weiter. Eine so deutliche Verschiebung wie im vorigen Experiment zeigt sich jedoch nicht.

Die Fluoreszenzintensität nimmt bereits nach der ersten Minute erkennbar zu. Nach etwa 3 min hat sich die Intensität verdoppelt und bleibt über die restliche Reaktionszeit in etwa auf diesem Niveau. Eine auffällige Ausnahme bildet der letzte Punkt des Versuchs nach 20 min. Zu diesem Zeitpunkt ist die Intensität wieder unter das Anfangsniveau abgefallen und der Peak hat sich ebenfalls wieder zurück verschoben.

Dieser Verlauf der Intensität beziehungsweise der Quantenausbeute wurde bereits von anderen Gruppen beobachtet. [40,69–71] In all diesen Veröffentlichungen zeigte sich, dass die Quantenausbeute wieder abnimmt, wenn die Dicke der ZnS Schale zu stark zunimmt. Dies wird von Dabbousi et. al. damit begründet, dass sich bei einer dicken Schale bemerkbar macht, dass die

Kristallgitter von CdSe und ZnS nicht passgenau sind. Es kommt zu Spannungen und Lücken im Kristallgefüge, welche wieder als Defektstellen und trap states dienen.

Wang et. al. haben in ihren Versuchen ebenfalls mit ZDEC als Single Source Precursor gearbeitet und dabei auch festgestellt, dass kurze Reaktionszeiten zunächst zu einer Blauverschiebung der Fluoreszenz führen. [71] Sie können die Ursache hierfür nicht klar aufklären, halten jedoch ein Anlösen der Kernpartikel oder die Ausbildung eines CdSe-ZnS-Komposits für möglich. Eine Blauverschiebung nach längerer Versuchsdauer, wie sie in diesem Versuch beobachtet wurde, wurde von keiner anderen Arbeit beschrieben.

Insgesamt wurden die Leuchteigenschaften der Kernpartikel durch das Aufwachsen einer ZnS Schale in diesem Versuch durchweg verbessert. Lediglich die Probe nach 20 min weicht hiervon ab. Im CIE-Diagramm in Abbildung 6-82 ist zu erkennen, dass es durch die ZnS Schale möglich ist den zugänglichen Farbraum für die Quantum Dots aus dem HIMIX Reaktor noch zu vergrößern. Es ist somit eine Methode gefunden um die hergestellten Partikel wie gewünscht zu verbessern.

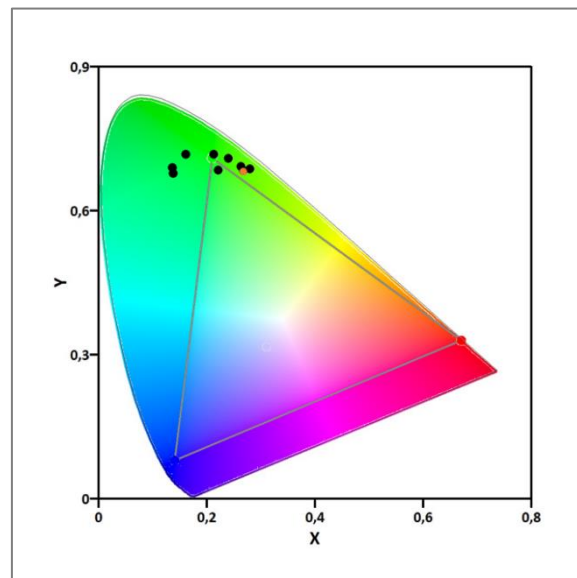


Abbildung 6-82: CIE-Diagramm mit den Punkten der Spektren aus Abbildung 6-81 von CdSe@ZnS Quantum Dots mit einer Schale von bis zu 7 Monolagen.

Der Prozess des Schalenwachstums wurde durch weitere Experimente noch weitergehend untersucht. In zwei weiteren Versuchen wurde die Menge des ZnS Präkursor auf 5 Monolagen reduziert. Für eines der Experimente wurde mit 130 °C eine ähnliche Reaktionstemperatur wie zuvor gewählt. Bei dem zweiten Experiment wurde die Reaktionstemperatur auf 150 °C erhöht.

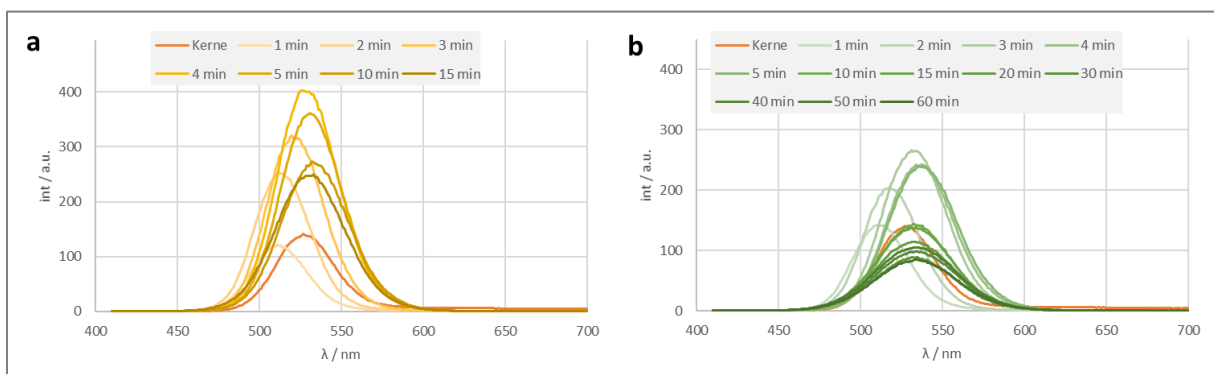


Abbildung 6-83: Fluoreszenzspektren während des Wachstums von CdSe@ZnS Quantum Dots mit 5 Monolagen der Schale bei einer Temperatur von a) 130 °C und b) 150°C.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

In Abbildung 6-83 lässt sich erneut für beide Versuche beobachten, dass der Fluoreszenzpeak während der ersten Minute des Schalenwachstums zu kürzeren Wellenlängen verschoben wird. Auch bei diesen Experimenten verschiebt sich der Peak anschließend wieder weiter ins Rote. Diese Rotverschiebung dauert bei 130 °C bis zum Ende des Experiments nach 15 min an. Bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C zeigt sich erneut ein Zurückwandern der Peakposition, wie dies bereits bei dem Experiment mit 7 Monolagen beobachtet wurde. Dieser Rückgang pendelt sich nach 10 min um etwa 533 nm ein bleibt dort bis zur Beendigung des Versuchs nach 60 min.

Die Quantenausbeute der beiden Versuche nimmt, wie bei dem Versuch zuvor, zunächst drastisch zu. Bis zu Minute 5 ist eine stetige Steigerung zu verzeichnen. Danach nimmt diese wieder ab. Bei dem Experiment bei 150 °C fällt dies zusammen mit der erneuten Blauverschiebung des Peaks.

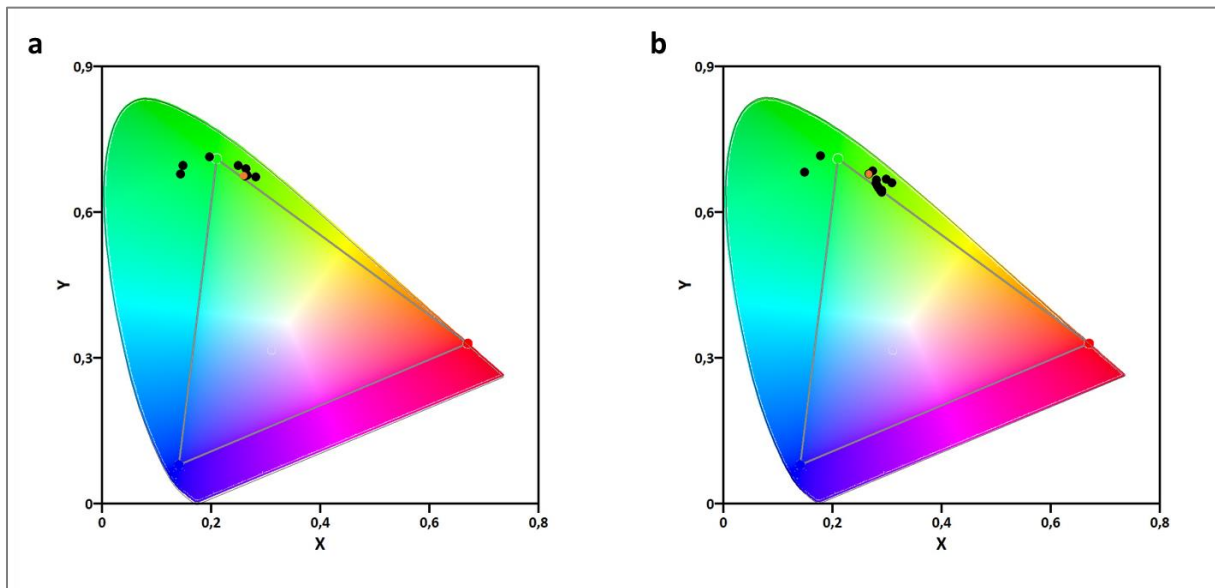


Abbildung 6-84: CIE-Diagramm mit den Punkten der Spektren aus Abbildung 6-83 von CdSe@ZnS Quantum Dots mit einer Schale von bis zu 5 Monolagen bei einer Wachstumstemperatur von a) 130 °C und b) 150 °C.

Erneut zeigt sich in Abbildung 6-84, dass sich durch das Aufwachen einer ZnS Schale der zugängliche Farbraum des HIMIX noch erweitern lässt. Auch eine Dosierung von 5 Monolagen ist also ausreichend, um den gewünschten Effekt der Steigerung der Quantenausbeute zu erzielen. Was hingegen bei allen drei Experimenten nicht erreicht wurde ist eine Reduktion der Halbwertsbreite. Diese nimmt zwar in allen Fällen während der ersten Minute ab, steigt dann jedoch steig auf bis zu 60 nm an, wie in Abbildung 6-86 zu sehen.

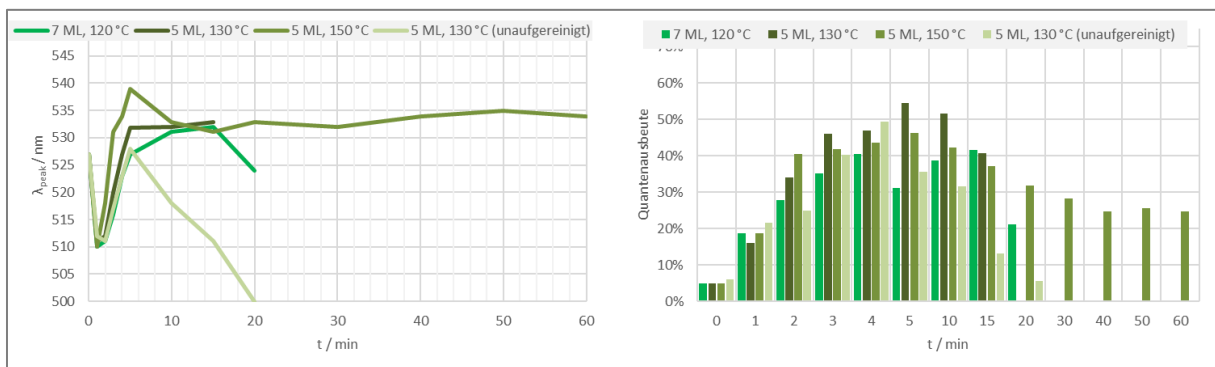


Abbildung 6-85: Abhängigkeit der Peakposition und der Quantenausbeute von der Reaktionsdauer beim Aufwachen einer ZnS Schale auf CdSe Kerne bei unterschiedlichen Temperaturen.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

Die Veränderung der Fluoreszenzeigenschaften der Quantum Dots durch die drei Experimente wird in Abbildung 6-85 anschaulich verglichen. Es zeigt sich dabei, dass die Geschwindigkeit, mit der sich der Fluoreszenzpeak verschiebt, abhängig ist von der Reaktionstemperatur. Diese Verschiebung ist bei 130 °C geringfügig steiler als bei 120 °C und nochmals deutlich steiler bei 150 °C. Dies ist damit zu erklären, dass bei höheren Temperaturen die Wachstumsgeschwindigkeit der Schale zunimmt. Somit ist anzunehmen, dass die Verschiebung direkt mit der Dicke der Schale zusammenhängt. Ab einer bestimmten Schalendicke wird jedoch ein Maximum erreicht. Ebenfalls interessant ist die Erkenntnis, dass eine höhere Konzentration des ZDEC in diesem Vergleich nicht zu schnellerem Wachstum führt.

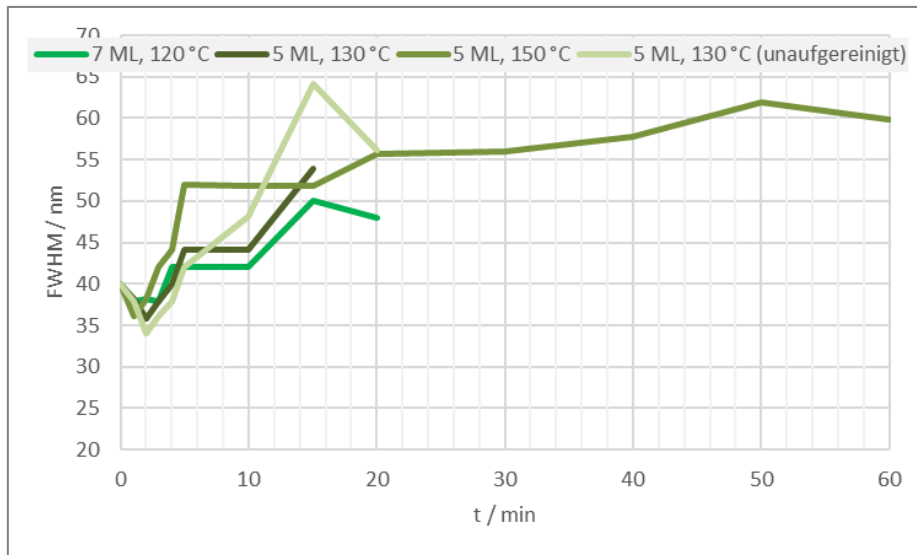


Abbildung 6-86: Abhängigkeit der Halbwertsbreite des Fluoreszenzpeaks von der Reaktionsdauer beim Aufwachsen einer ZnS Schale auf CdSe Kerne bei unterschiedlichen Temperaturen

Die drei vorigen Versuche zum Aufwachsen einer ZnS Schale mit ZDEC wurden jeweils mit CdSe Kernen durchgeführt, die zuvor durch Fällung aufgereinigt wurden. Soll das Schalenwachstum jedoch in den kontinuierlichen Syntheseprozess nach dem HIMIX integriert werden, ist es zweckdienlich die Partikel ohne weitere Aufarbeitung zu verwenden. Daher wurde in einem weiteren Batchexperiment das Schalenwachstum auf Kerne direkt aus dem HIMIX untersucht. Es handelt sich dabei um die gleichen Kerne wie bei den anderen Experimenten.

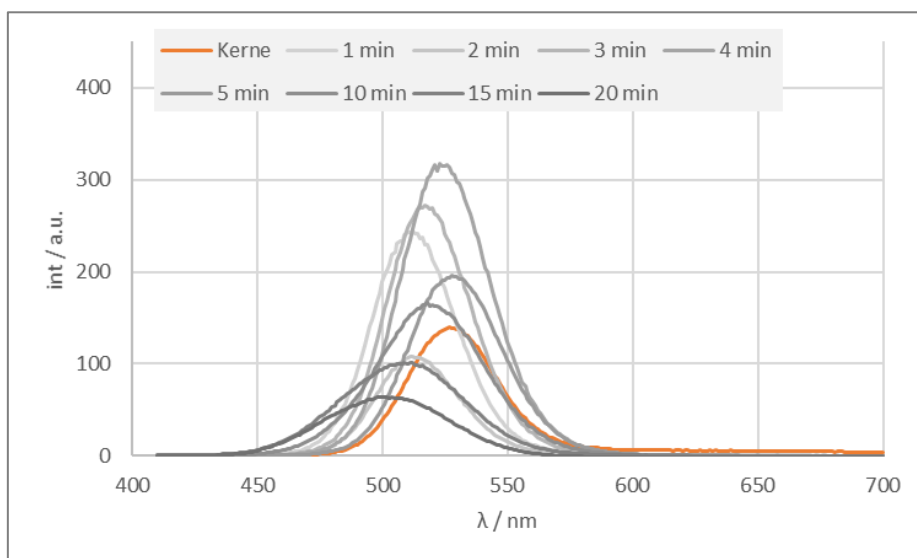


Abbildung 6-87: Fluoreszenzspektren während des Wachstums einer ZnS Schale von bis zu 5 Monolagen bei einer Temperatur von 130 °C auf unaufgereinigte CdSe Quantum Dots.

Als Reaktionsbedingungen wurden erneut eine Temperatur von 130 °C und eine ZnS Menge für 5 Monolagen gewählt. Besonders interessant an den gemessenen Spektren in Abbildung 6-87 ist, dass es während dieses Versuchs nicht zu einer Rotverschiebung gegenüber der ursprünglichen Fluoreszenzwellenlänge kam. Die anfängliche Blauverschiebung innerhalb der ersten Minute konnte wie bei den anderen Versuchen auch beobachtet werden. Anschließend wandert der Peak ebenfalls mit zunehmender Reaktionsdauer weiter zu längeren Wellenlängen und erreicht die ursprüngliche Position. Dann wandert der Peak jedoch wieder rapid zu kürzeren Wellenlängen. Damit weicht die unaufgereinigte Probe in ihrem Verhalten während der Reaktion sichtbar von den anderen Versuchen ab, wie in Abbildung 6-85 nachzuvollziehen. Auch die Quantenausbeute verhält sich ähnlich. In den ersten vier Minuten ist eine deutliche Steigerung zu vermerken, die anschließend drastisch abnimmt.

Die Erklärung für das veränderte Verhalten einer unaufgereinigten Probe kann direkt im Reaktionsmedium gesucht werden. Während der Synthese der CdSe Kerne wird ein 10%iger Überschuss an Selen eingesetzt. Im Reaktionsmedium befindet sich daher während des Schalenwachstums unreaktiertes Selen. Zudem ist der Cadmiumumsatz bei der Herstellung grüner CdSe Kerne nicht vollständig, so dass auch Cadmium noch während des Schalenwachstums vorhanden ist. Die Reaktionstemperatur von 130 °C scheint zu gering, um mit diesem Material die Kerne weiter wachsen zu lassen, so dass diese zuerst von einer ZnS Schale passiviert werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass sich im weiteren Verlauf auch ZnSe und CdS bildet. Beide Materialien weisen eine größere Bandlücke als CdSe auf und könnten damit verantwortlich sein, für die auftretende Blauverschiebung.

Die Halbwertsbreite hingegen zeigt keine Abweichung zu den vorherigen Versuchen. Auch bei den unaufgereinigten Kernen nimmt diese nach einer anfänglichen Abnahme stetig zu. Diese Zunahme ist bei allen durchgeführten Batchversuchen sehr vergleichbar und beträgt etwa 1 nm min<sup>-1</sup>.

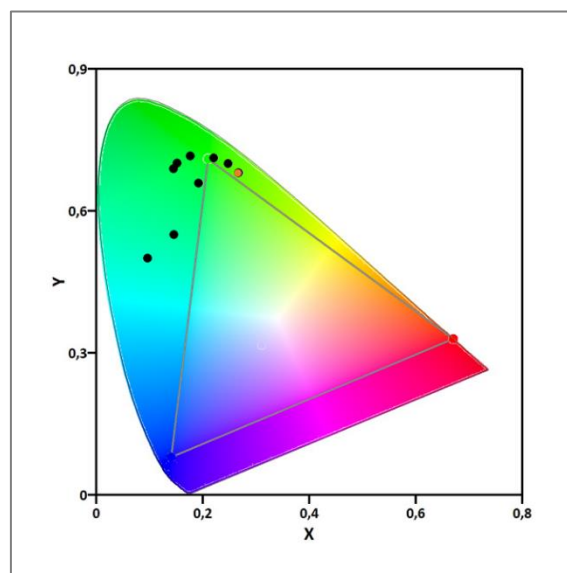


Abbildung 6-88: CIE-Diagramm mit den Punkten der Spektren aus Abbildung 6-87 von unaufgereinigten CdSe Quantum Dots mit einer ZnS Schale von bis zu 5 Monolagen.

Trotz des leicht veränderten Verhaltens von unaufgereinigten CdSe Kernen während des Schalenwachstums, hat es sich als möglich erwiesen auf eine Fällung vor diesem Syntheseschritt zu verzichten. Es ist also möglich einen Reaktor zum Aufwachsen einer ZnS Schale direkt an den HIMIX Reaktor anzuschließen. Daneben hat sich gezeigt, dass eine sinnvolle Reaktionszeit im Minutenbereich liegt und somit ein ultraschnelles Mischen wie im HIMIX nicht zwangsläufig erforderlich ist. Es reicht

daher aus, die CdSe Quantum Dots nach der Synthese abzukühlen, sie kalt mit dem ZnS Präkursor zu mischen und anschließend in einen geheizten Sandwichreaktor zu überführen.

#### 6.4.7.2 Kontinuierliches Wachstum einer ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots

Auf Grund des unterschiedlichen Wärmeübergangs ist davon auszugehen, dass sich die Reaktionszeiten im Kapillarreaktor gegenüber den Batchexperimenten verkürzen. Daher wurden weitere Versuche durchgeführt. Dabei wurden CdSe Kerne aus dem HIMIX Reaktor zunächst in einem Vorlagengefäß mit der entsprechenden Menge ZDEC Präkursor für 5 Monolagen gemischt und anschließend bei unterschiedlichen Verweilzeiten und Temperaturen im Sandwichreaktor reagiert. Als Reaktionstemperaturen wurden 130 °C und 150 °C getestet. Die Verweilzeiten wurden zwischen 20 s und 90 s gewählt. Dies ist erheblich kürzer als bei den Versuchen im Batch, längere Verweilzeiten führten jedoch zu einem bräunlichen Verfärben des Produkts.

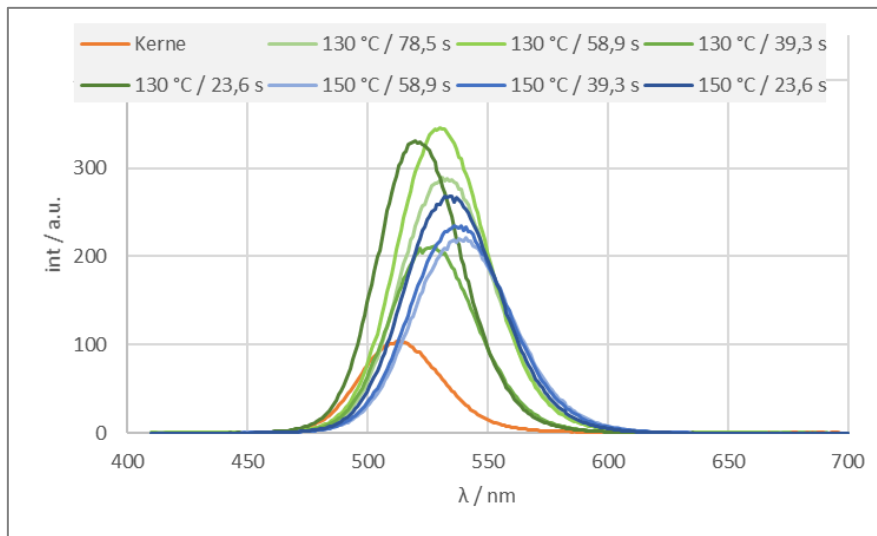


Abbildung 6-89: Fluoreszenzspektren von grünen CdSe@ZnS Quantum Dots nach dem Schalenwachstum in einem Sandwich Reaktor bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten.

Bereits bei den kurzen Verweilzeiten zeigt sich bei beiden Temperaturen ein deutlicher Effekt auf die Fluoreszenz der Quantum Dots. Auch bei einer Verweilzeit von 24 s lässt sich bei beiden Temperaturen keine Blauverschiebung der Peakposition beobachten, wie dies in den Batchexperimenten der Fall war. Bei allen Einstellungen werden Partikel erzeugt mit einer Emission höherer Wellenlänge als die der Kernpartikel. Die Rotverschiebung ist, wie bereits im Batch beobachtet, abhängig von der Verweilzeit und beträgt zwischen 10 nm und 30 nm.

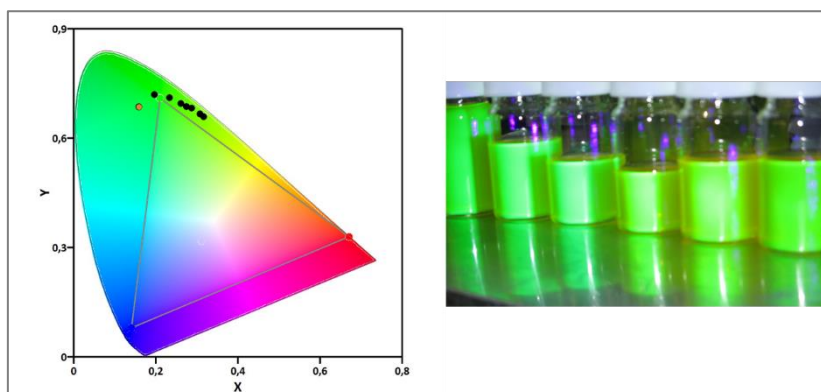


Abbildung 6-90: CIE-Diagramm mit den Punkten der Spektren aus Abbildung 6-89 von CdSe@ZnS Quantum Dots.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

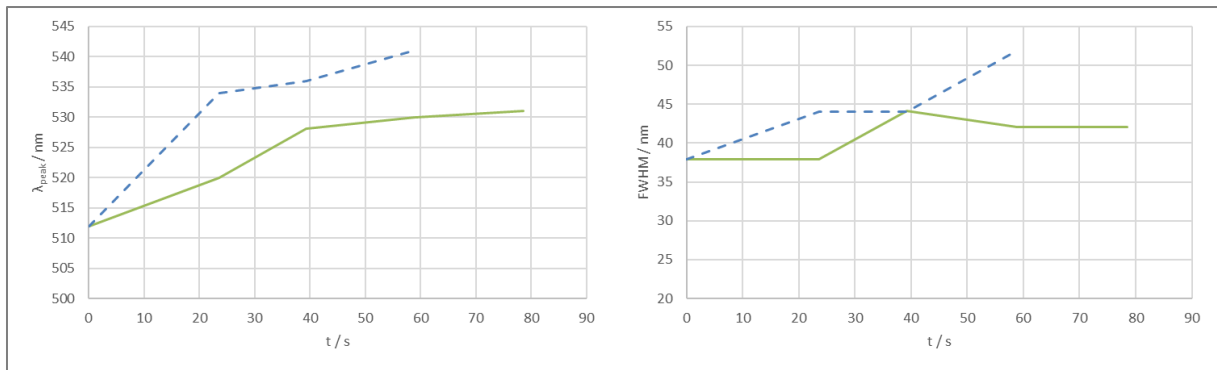


Abbildung 6-91: Peakposition und Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Verweilzeit beim Aufwachsen einer ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots in einem Sandwich Reaktor. -) 130 °C; --) 150 °C.

In Abbildung 6-91 zeigt sich, dass die Halbwertsbreite zusammen mit der Fluoreszenzwellenlänge ebenfalls anstieg. Sowohl die Rotverschiebung als auch die Zunahme der Halbwertsbreite zeigen sich bei 150 °C steiler als bei 130 °C. Die Quantenausbeute erfährt bereits bei der kürzesten Verweilzeit eine Steigerung von den 18% der Kernpartikel auf etwa 42% bei 130 °C. Dieser Wert wird auch bei längeren Verweilzeiten erreicht, nur bei der längsten Verweilzeit von 78,5 s liegt sie etwas niedriger bei 36%. Bei 150 °C zeigt sich die Quantenausbeute ebenfalls unabhängig von der Verweilzeit, liegt jedoch mit 37% geringfügig niedriger.

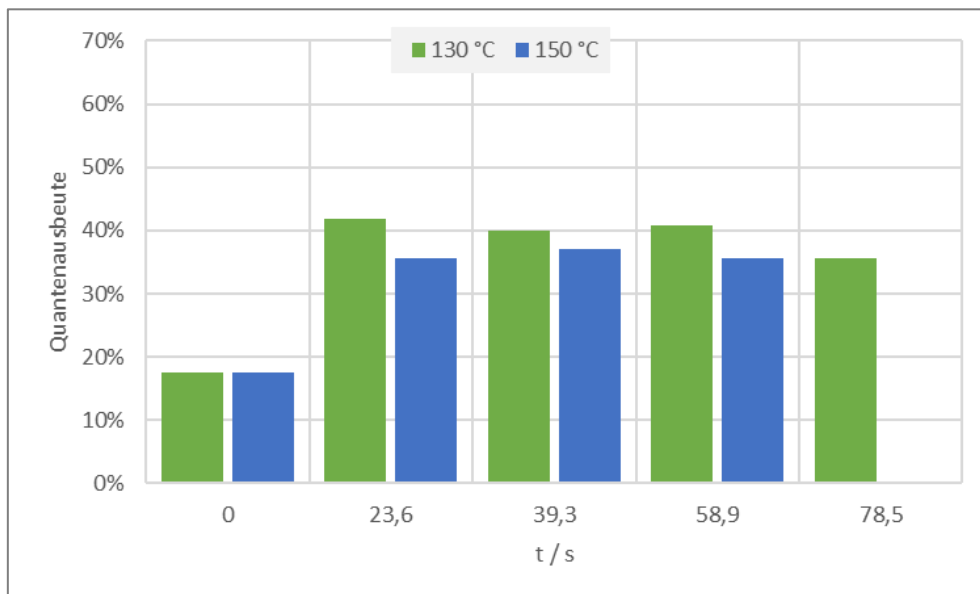


Abbildung 6-92: Fluoreszenzquantenausbeute von grünen CdSe@ZnS Quantum Dots nach kontinuierlichen Schalenwachstum bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Verweilzeiten.

Es konnte somit erfolgreich kontinuierlich eine ZnS Schale auf grüne CdSe Quantum Dots aufgewachsen werden. Um die Ergebnisse zu validieren, wurde der Versuch nochmals mit roten CdSe Kernen mit einem Fluoreszenzpeak von 640 nm wiederholt. Die Ergebnisse dabei zeigen sich als sehr vergleichbar mit dem Versuch mit grünen Kernen. Bei den Fluoreszenzspektren lässt sich abermals nur eine Rotverschiebung beobachten, auch bei kurzen Verweilzeiten. Die Rotverschiebung fällt bei 150 °C stärker aus, als bei 130 °C. Auch die Halbwertsbreite erhöht sich durch das Aufwachsen der ZnS Schale. Diese Erhöhung fällt jedoch etwas geringer aus, als bei den grünen Kernen. Von ursprünglich 56 nm erhöht sie sich auf 59 nm bis 62 nm, wobei diese Zunahme bei 150 °C bei gleicher Verweilzeit geringfügig höher ausfällt. Eine stetige Zunahme der Halbwertsbreite mit der Verweilzeit wird dagegen nicht beobachtet.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

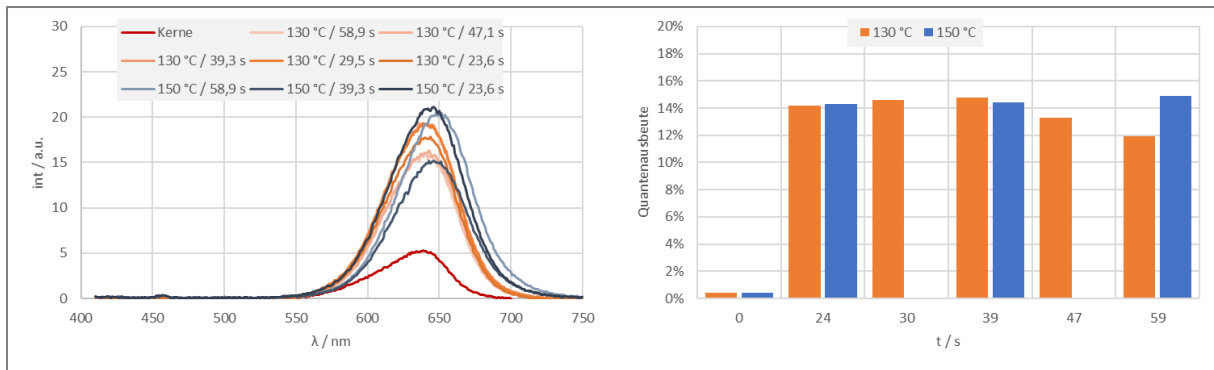


Abbildung 6-93: Fluoreszenzspektren und Quantenausbeute von roten CdSe@ZnS Quantum Dots nach dem Schalenwachstum in einem Sandwich Reaktor bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten.

Der genaue Wert der Quantenausbeute der roten Kerne konnte nur ungenau bestimmt werden, da diese bei der Messung der Extinktions- und Fluoreszenzspektren zu konzentriert war, was zu einer Beeinträchtigung der Spektren führt, wie in Kapitel 6.4.3.2 gezeigt. Mit dieser hohen Konzentration wurde ein Wert von 0,4% berechnet, Werte bis 4% sind aber ebenso möglich.

Für die Quantenausbeute zeigt sich in Abbildung 6-93 ebenfalls ein sehr ähnliches Bild wie bei dem Versuch mit grünen Kernen. Bereits eine kurze Verweilzeit bewirkt eine deutliche Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute. Diese Steigerung zeigt sich wieder recht konstant auch bei längeren Verweilzeiten, fällt bei Zeiten von > 45 s jedoch wieder geringer aus. Bei den grünen Kernen wurde eine Verringerung der Quantenausbeute erst ab > 60 s beobachtet. Auch fallen die Absolutwerte der Quantenausbeute geringer aus als bei den grünen Kernen. Statt 40% werden nur mehr 14% erreicht, also weniger als die Hälfte. Dazu ist jedoch anzumerken, dass auch die Quantenausbeute der Kerne vor dem Schalenwachstum deutlich geringer war. Während die grünen Kerne bereits ohne Schale eine Quantenausbeute von 18% erreichen, blieb diese bei den roten Kernen im niedrigen einstelligen Prozentbereich. Die Steigerung der Quantenausbeute fällt also ähnlich aus.

Anhand von zwei Versuche konnte somit gezeigt werden, dass sich mit ZDEC als Single Source Präkursor eine ZnS Schale kontinuierlich auf CdSe Kerne aufwachsen lässt. Der Sandwichreaktor hat sich dabei als geeignete Reaktionsstrecke gezeigt. Schon kurze Verweilzeiten waren ausreichend für eine deutliche Steigerung der Quantenausbeute bei nur mäßiger Zunahme der Halbwertsbreite. Eine Temperatur von 130°C ist ausreichend für die Reaktion. Eine höhere Temperatur führt dagegen nur zu einer stärkeren Rotverschiebung und einer größeren Verbreiterung der Spektren. Während der beiden kontinuierlichen Versuchen wurden Kerne eingesetzt, die zuvor nicht aufgereinigt wurden. Eine Blauverschiebung des Peaks bei langen Verweilzeiten, wie im Batchexperiment, wurde dabei nicht beobachtet. Diese Informationen sind hinreichend dafür, dass ein Reaktor zum kontinuierlichen ZnS Schalenwachstum direkt an die Kernsynthese im HIMIX Reaktor angeschlossen werden kann.

### 6.4.7.3 Kontinuierliche Synthese von CdSe@ZnS Quantum Dots

Soll an die CdSe Quantum Dot Kernsynthese im HIMIX Reaktor ein weiterer Reaktor zum kontinuierlichen Aufwachsen einer ZnS Schale angeschlossen werden, muss dies über einen weiteren Mischer und eine weitere Pumpe erfolgen. Das stöchiometrische Verhältnis von Kernen und Schalenmaterial wird dadurch über die Konzentration der Präkursorlösung und die Flussrate bestimmt. Vor allem über die Flussrate kann also ein gewünschtes Verhältnis von ZnS zu CdSe eingestellt werden. Dies bedeutet jedoch im Umkehrschluss, dass die Verweilzeit nicht mehr unabhängig eingestellt werden kann, wie dies bei den semikontinuierlichen Versuchen der Fall war. Darüber hinaus wird durch die Festlegung eines festen Verhältnisses der Eduktströme die Verweilzeit im zweiten Reaktor auch

durch die Flussrate durch den ersten Reaktor beeinflusst. Die Kernsynthese beeinflusst also direkt die Synthese der Schale.

Um diesen Zusammenhang näher zu untersuchen wurden einige Versuche bei verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde die Flussrate durch den HIMIX Reaktor auf drei unterschiedliche Niveaus eingestellt. Die Verweilzeiten durch den HIMIX liegen bei diesen Flussraten bei 61 s, 31 s und 15 s. Die Temperatur des HIMIX Reaktors wurde zwischen 230 °C und 310 °C variiert. Wird mit dem Modell aus Kapitel 6.4.5 eine Vorhersage über die Fluoreszenz der so erzeugten Quantum Dots getroffen, sollten Emissionspeaks zwischen 541 nm und 603 nm erzeugt werden.

Die Temperatur des Sandwichreaktors für die Synthese der Schale wurde konstant bei 130 °C gehalten. Das Verhältnis von Cd : Zn wurde durch die Flussraten auf 23 und auf 12 eingestellt. Dadurch ergaben sich im Sandwichreaktor Verweilzeiten von 102 s, 51 s und 46 s. Diese sind in der gleichen Größenordnung wie bei den vorigen, semikontinuierlichen Versuchen.

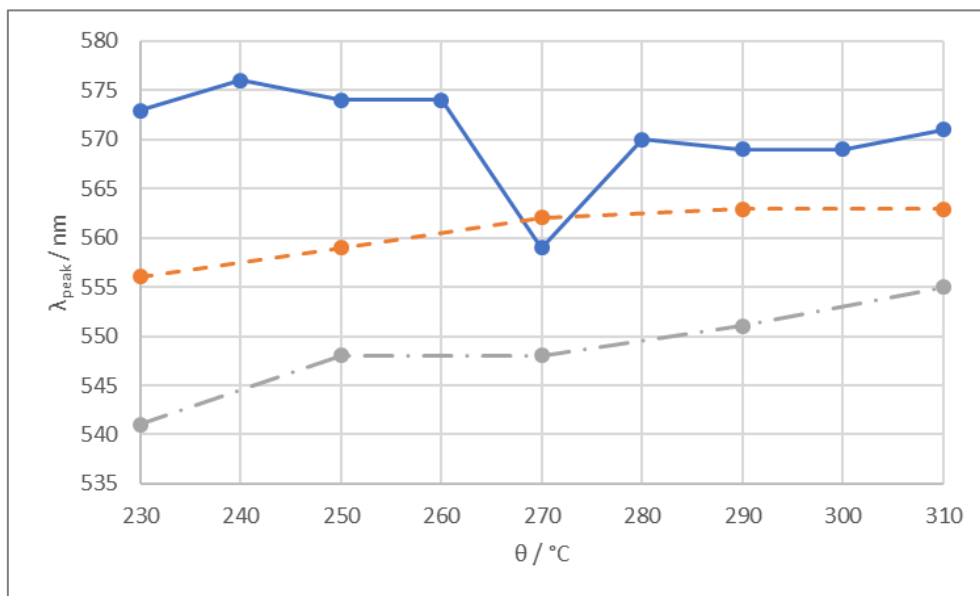


Abbildung 6-94: Peakposition von kontinuierlich synthetisierten CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit der Temperatur der Kernsynthese im HIMIX Reaktor. —)  $t_1 = 61$  s;  $t_2 = 102$  s; Cd : Zn = 23; - -)  $t_1 = 31$  s;  $t_2 = 51$  s; Cd : Zn = 23; - · -)  $t_1 = 15$  s;  $t_2 = 46$  s; Cd : Zn = 12.

Bei der Auftragung der Position der Fluoreszenzpeaks in Abbildung 6-94 zeigen sich einige Auffälligkeiten. Am deutlichsten sticht die Serie mit der höchsten Verweilzeit in beiden Reaktoren hervor. Entgegen den Erwartungen und der Vorhersage aller bisheriger Experimente nimmt bei dieser Serie die Fluoreszenzwellenlänge mit steigender Reaktionstemperatur ab.

Eine mögliche Erklärung dafür, ist der Effekt der beim batchweisen Wachstum der ZnS Schale auf unaufgereinigte Kerne in Kapitel 6.4.7.1 auftrat. Dabei zeigte sich, dass lange Wachstumszeiten für die Schale wieder zu niedrigeren Fluoreszenzwellenlängen führten. Auch bei dieser Versuchsreihe ist die Wachstumszeit mit 102 s länger als zuvor kontinuierlich untersucht. Dennoch ist der Trend dadurch nicht vollständig zu erklären, da die in dieser Reihe die Wachstumszeit für die Schale konstant bleibt und sich nur die Temperatur bei der Kernsynthese ändert, was theoretisch zu größeren Kernen führt. Selbst wenn es also während des Schalenwachstums zu einem gewissen Schrumpfen der Kernpartikel käme, sollten die Nettopartikelgröße dennoch mit steigender Temperatur zunehmen.

Bei den anderen beiden Verweilzeiten zeigt sich die erwartete Erhöhung der Fluoreszenzwellenlänge bei höherer Reaktionstemperatur. Dabei ist die Zunahme bei der kürzeren Verweilzeit von 15 s im

## Cadmiumselenid Quantum Dots

HIMIX Reaktor noch steiler als bei 31 s. Nach dem zuvor erarbeiteten Modell aus Kapitel 6.4.5.1 sollte die Zunahme gleich stark ausfallen. Insgesamt werden nicht genau die vorhergesagten Emissionswellenlängen erreicht. Der direkte Vergleich in Abbildung 6-95 zeigt eine deutliche Abweichung bei hohen Temperaturen. Eine Übereinstimmung mit der Vorhersage findet sich in allen Fällen nur für einen Punkt. Wobei auffällig ist, dass die Vorhersage bei der langen Verweilzeit bei einer höheren Temperatur zutrifft, bei der kurzen Verweilzeit dagegen bei einer niedrigeren Temperatur.

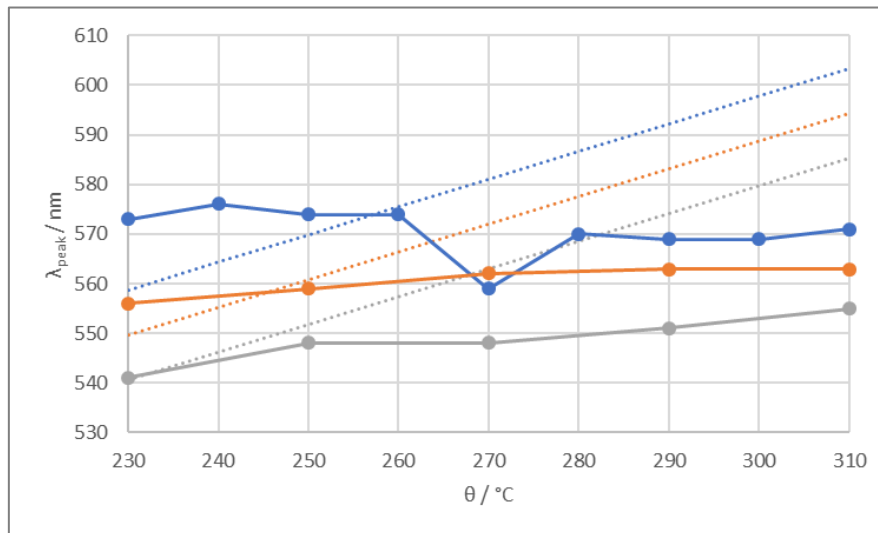


Abbildung 6-95: Vergleich der Fluoreszenzwellenlänge der kontinuierlich erzeugten CdSe@ZnS Quantum Dots mit der Vorhersage aus dem Modell aus Kapitel 6.4.5 für CdSe Partikel. —) Synthese; - -) Vorhersage. Weitere Informationen zu den Synthesebedingungen siehe Abbildung 6-94.

Obwohl die synthetisierten Emissionswellenlängen nicht den Vorhersagen entsprechen, konnten dennoch mit allen Einstellungen CdSe@ZnS Quantum Dots mit sehr guten Leuchteigenschaften erzeugt werden. Die Halbwertsbreite der Emissionspeaks liegt bei allen Proben zwischen 37 nm und 50 nm. Wobei bei allen Verweilzeiten eine klare und gleichbleibende Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur verzeichnet werden kann.

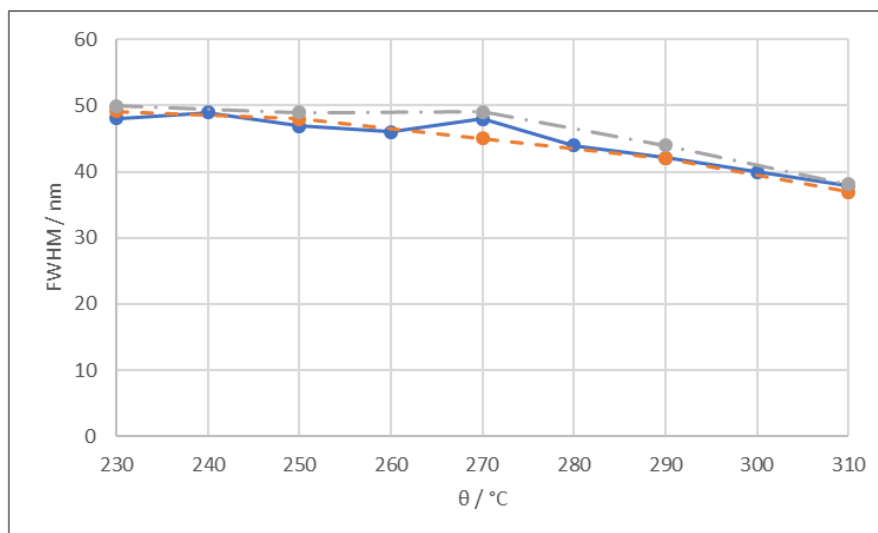


Abbildung 6-96: Halbwertsbreite von kontinuierlich synthetisierten CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit der Temperatur der Kernsynthese im HIMIX Reaktor. —)  $t_1 = 61$  s;  $t_2 = 102$  s; Cd : Zn = 23; - -)  $t_1 = 31$  s;  $t_2 = 51$  s; Cd : Zn = 23; - - -)  $t_1 = 15$  s;  $t_2 = 46$  s; Cd : Zn = 12.

In Abbildung 6-96 ist deutlich zu erkennen, dass bei höheren Reaktionstemperaturen der Kernsynthese engbandigere Fluoreszenzpeaks erzielt werden. Dieser Trend hat sich bereits in Abbildung 6-64 bei den

## Cadmiumselenid Quantum Dots

Experimenten zur reinen CdSe Kernsynthese abgezeichnet und wird hiermit bestätigt. Für eine geringe Halbwertsbreite ist also eine möglichst hohe Reaktionstemperatur empfehlenswert.

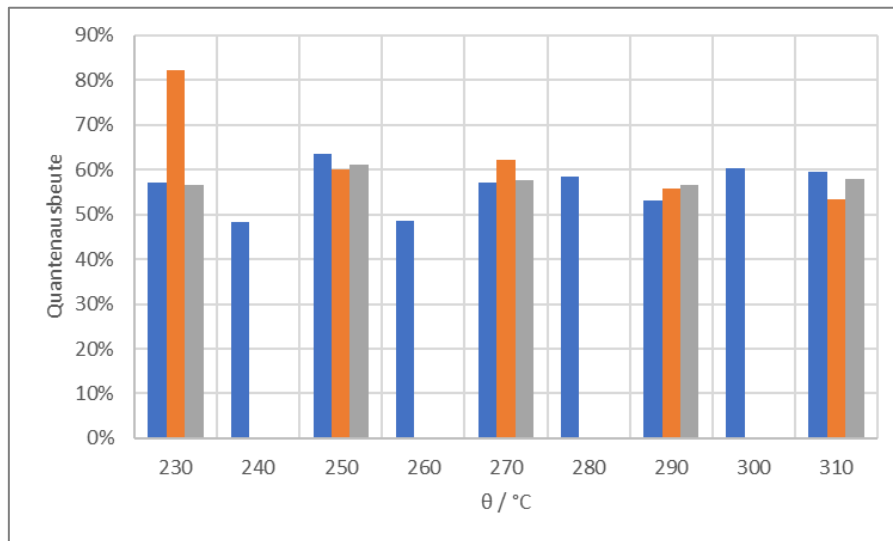


Abbildung 6-97: Quantenausbeute von kontinuierlich synthetisierten CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit der Temperatur der Kernsynthese im HIMIX Reaktor. ■  $t_1 = 61$  s;  $t_2 = 102$  s; Cd : Zn = 23; ■  $t_1 = 31$  s;  $t_2 = 51$  s; Cd : Zn = 23; ■  $t_1 = 15$  s;  $t_2 = 46$  s; Cd : Zn = 12.

Für die Quantenausbeute lässt sich kein direkter Zusammenhang mit der Temperatur der Kernsynthese feststellen. In Abbildung 6-97 zeigen sich generell hohe Quantenausbeuten von meist > 50%. Auch das halbieren des Verhältnis von Cd : Zn, also von Kern zu Schale, lässt keinen Unterschied erkennen. Dies gilt für die Quantenausbeute genauso, wie für die Halbwertsbreite. Auch mit der Verweilzeit zeigt sich kein eindeutiger Zusammenhang. Jedoch zeigt sich bei Auftragung in Abbildung 6-98 ab, dass die Quantenausbeute bei längeren Verweilzeiten stärker streut als bei kürzeren.

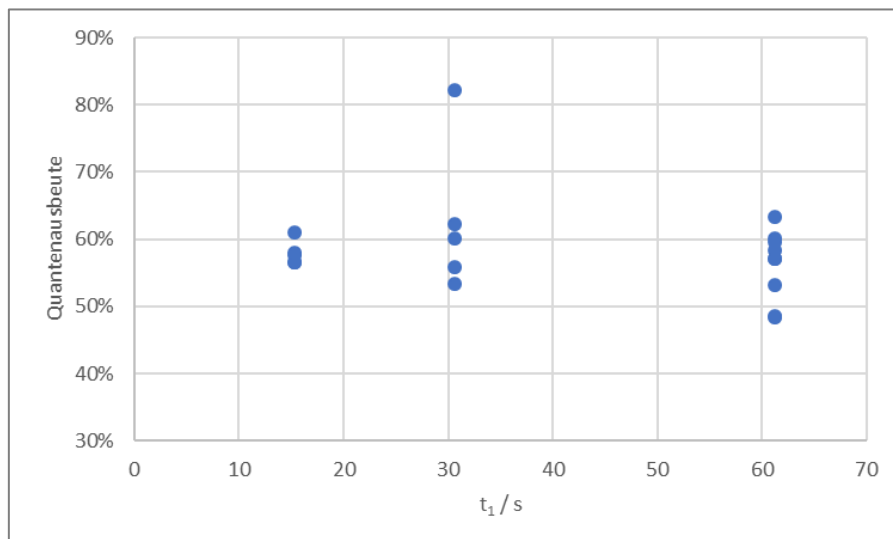


Abbildung 6-98: Quantenausbeute von kontinuierlich synthetisierten CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit der Kernsynthese im HIMIX Reaktor.

Insgesamt hat sich gezeigt, dass es mit einer Kombination von HIMIX Reaktor und anschließendem Sandwichreaktor möglich ist, CdSe@ZnS Kern-Schale Quantum Dots in einem kontinuierlichen Prozess zu synthetisieren. Die erzeugten Partikel weisen deutlich höhere Quantenausbeuten auf, als dies bei den reinen CdSe Kernpartikeln der Fall ist. Somit zeigt es sich als zielführend die Kernsynthese durch diesen zweiten Schritt zu ergänzen. Mit den drei durchgeführten Versuchsreihen konnte noch nicht

das gesamte Spektrum der herstellbaren Leuchtfarben der CdSe@ZnS Quantum Dots abgedeckt werden, sondern nur ein gewisser Teil des Farbspektrums, wie in Abbildung 6-99 zu sehen.

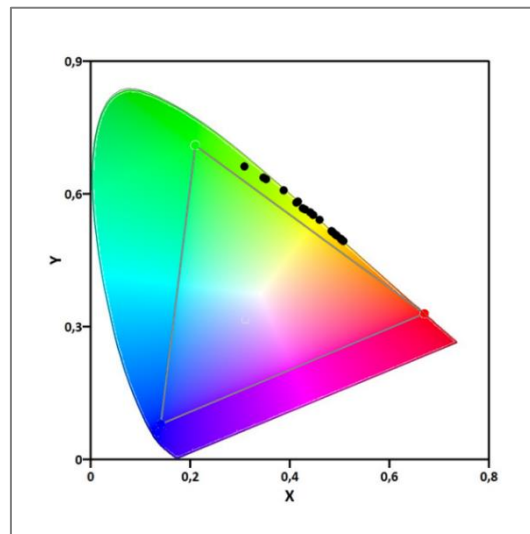


Abbildung 6-99: CIE-Diagramm mit den Punkten der Proben aus den Versuchen zur kontinuierlichen Synthese von CdSe@ZnS Quantum Dots.

### 6.4.8 Bandbreite der optischen Eigenschaften von CdSe@ZnS Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor mit anschließendem Sandwichreaktor

Eine wichtige Erkenntnis der Versuche zur kontinuierlichen Synthese von CdSe@ZnS Partikeln ist, dass das in Kapitel 6.4.5 erarbeitete Modell zur Vorhersage des Exziton- und Fluoreszenzpeaks nicht auf das Kern-Schale System angewendet werden konnte. Gerade im höheren Temperaturbereich der Kernsynthese zeigten sich deutliche Abweichungen auf. Um auch für dieses System eine Vorhersage treffen zu können, ist es notwendig auch hierfür den Parameterraum zu analysieren.

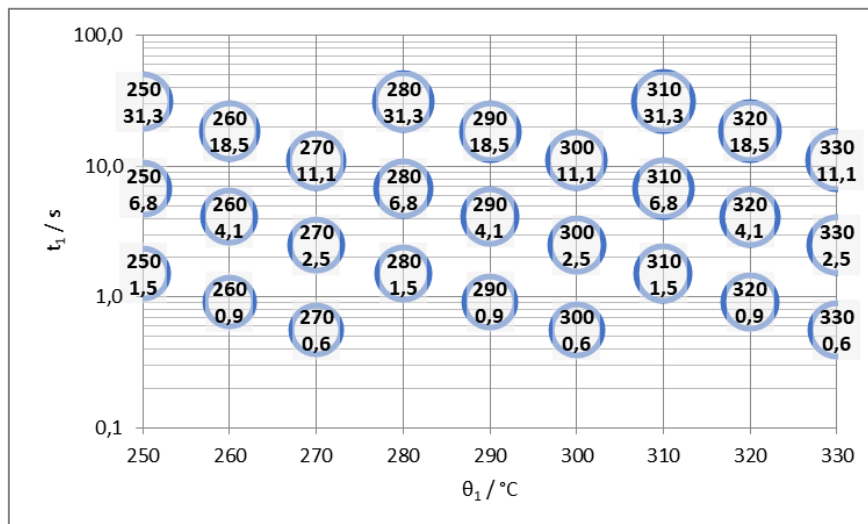


Abbildung 6-100: Reaktionstemperatur und Verweilzeit im HIMIX Reaktor, die für die Untersuchung des CdSe@ZnS Quantum Dot Prozesses eingestellt wurden.

Mit Hilfe der Erkenntnisse aus der Untersuchung des HIMIX Reaktors, wurden mehrere Experimente geplant, welche die Bandbreite der herstellbaren Partikel möglichst gut abdecken sollten. Die festgelegten Parameter sind in Abbildung 6-100 aufgetragen. Angegeben sind dabei die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit im HIMIX Reaktor der als erster Reaktor zur Synthese der CdSe Kerne eingesetzt wird.

Als zweiter Reaktor diente ein Sandwich Reaktor mit einem Innenvolumen von knapp 8 ml. Dessen Temperatur wurde während der meisten Versuche konstant auf 130 °C eingestellt, für einzelne Punkte jedoch auch auf 150 °C und 170 °C erhöht. Das Verhältnis von CdSe Volumenstrom und dem ZnS-Präkursor wurde bei den meisten Versuchen auf 2,1 festgelegt. Bei der Auswertung der Prozessdaten hat die Messung des Massendurchflussmessers (MFC) jedoch gezeigt, dass die Pumpe für das ZnS Schalenmaterial die eingestellten Sollwert nicht immer erreichen konnte. Dadurch konnte das angestrebte Stoffmengenverhältnis nicht bei allen Versuchen eingehalten werden und auch die Verweilzeit im zweiten Reaktor lag höher als im Plan vorgesehen. Für die Auswertung der Daten wurde die Verweilzeit jedoch direkt mit den Daten der MFCs berechnet, so dass es außer der Abweichung vom Plan keine Beeinträchtigung gab.

Zwischen den beiden Reaktoren wurde eine optische Durchflusszelle eingesetzt. Durch diese war es möglich das Extinktionsspektrum der CdSe Kerne zu messen. Dies ist besonders deshalb interessant, weil die Exzitonwellenlänge der Partikel der vorigen Experimente in Kapitel 6.4.7.3 kleiner ausgefallen waren als vorhergesagt. Durch die zusätzliche Messzelle ist es möglich zu beurteilen, ob bereits die CdSe Kerne kleiner ausfallen als vorhergesagt, oder ob sich die Abweichung durch das nachfolgende Schalenwachstum ergibt.

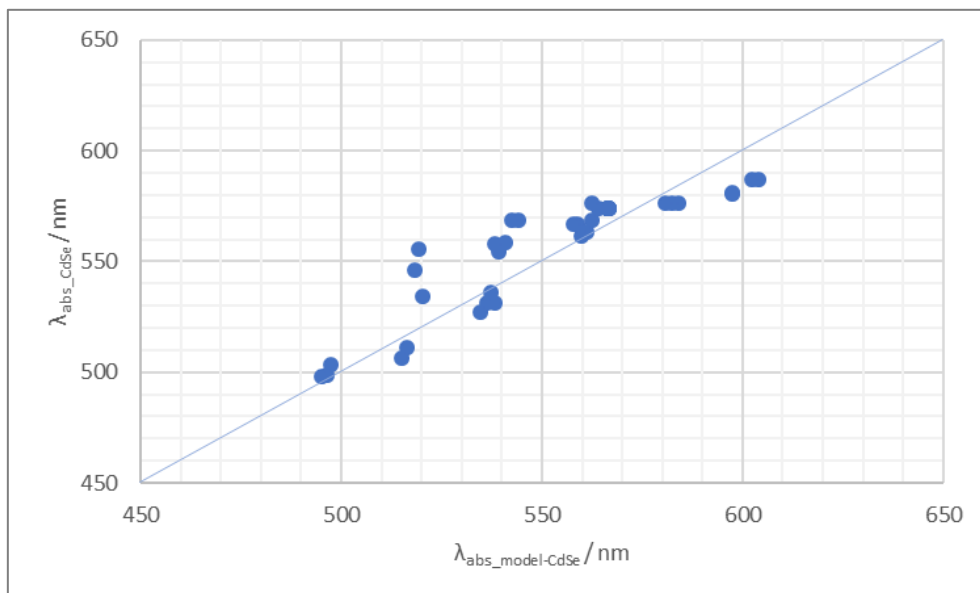


Abbildung 6-101: Vergleich der Vorhersage für die Position des Exzitonpeaks von CdSe Quantum Dots nach dem Modell aus Kapitel 6.4.5 und den online gemessenen Werten des aktuellen Experiments.

Bei dem Vergleich des Modells aus Kapitel 6.4.5 mit den inline gemessenen Werten in Abbildung 6-101 zeigt sich keine sehr markante Abweichung zwischen Messung und Modell. Zwar trifft die Vorhersage nicht bei jedem Prozesspunkt exakt den tatsächlich gemessenen Wert, eine so deutliche Abweichung wie nach dem Schalenwachstum in Kapitel 6.4.7.3 ist jedoch nicht zu erkennen. Es lässt sich auch kein Trend der Abweichung ausmachen, die Werte weichen zufällig nach unten und oben ab. Die mittlere Abweichung des Modells beträgt dabei 10 nm.

Deutlich stärker ist die Abweichung der Vorhersage beim Vergleich mit den Exzitonpeaks der finalen CdSe@ZnS Quantum Dots. Bis auf einzelne Messpunkte werden durchweg zu hohe Werte für den Peak vorhergesagt. In Abbildung 6-102 ist dies eindeutig ersichtlich. Der Verlauf der Datenpunkte ist dabei der Form in Abbildung 6-101 sehr ähnlich, mit dem Unterschied, dass die tatsächlich gemessenen Wellenlängen des Exzitonpeaks für die CdSe@ZnS in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben sind.

Dadurch kommt es dazu, dass die Vorhersagen nicht zutreffen. Dabei ist auch auffällig, dass die Abweichung vom Modell bei höheren Wellenlängen stärker wird.

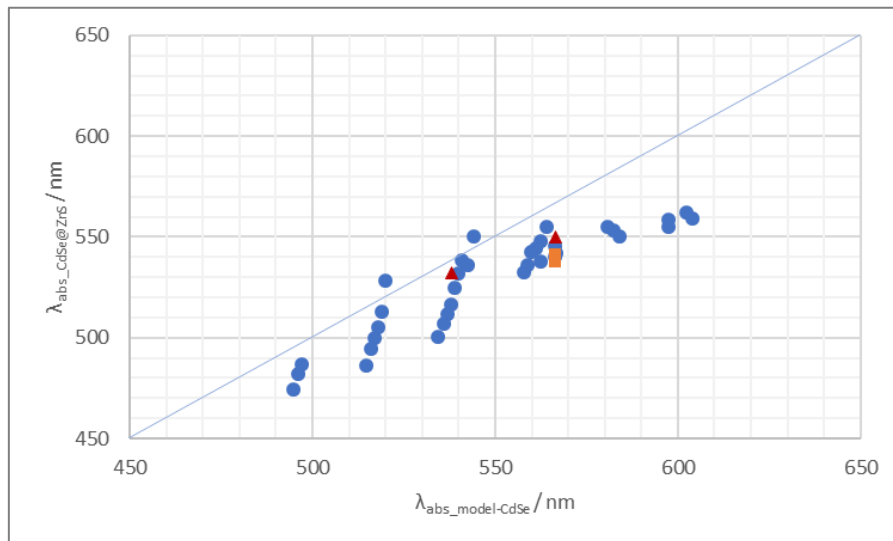


Abbildung 6-102: Vergleich der Vorhersage für die Position des Exzitonpeaks von CdSe Quantum Dots nach dem Modell aus Kapitel 6.4.5 und den offline gemessenen Werten der finalen CdSe@ZnS Partikel. Temperatur während des Schalenwachstums: ●)  $\vartheta_2 = 130\text{ °C}$ ; ■)  $\vartheta_2 = 150\text{ °C}$ ; ▲)  $\vartheta_2 = 170\text{ °C}$ .

Es kann also geschlussfolgert werden, dass die starke Abweichung der Modellvorhersage von der gemessenen Extinktionswellenlänge der CdSe@ZnS Quantum Dots in Kapitel 6.4.7.3 erst durch das Aufwachsen der Schale zustande kommt. Dieser Umstand wurde auch während dieses Experiments wieder beobachtet. Wird die inline gemessene Exzitonpeakposition der CdSe Kerne mit den Messungen der CdSe@ZnS Partikeln nach der Synthese verglichen, zeigt sich deutlich, dass eine Blauverschiebung vorliegt. Ein Einfluss durch eine veränderte Temperatur während des Schalenwachstums lässt sich dabei nicht erkennen.

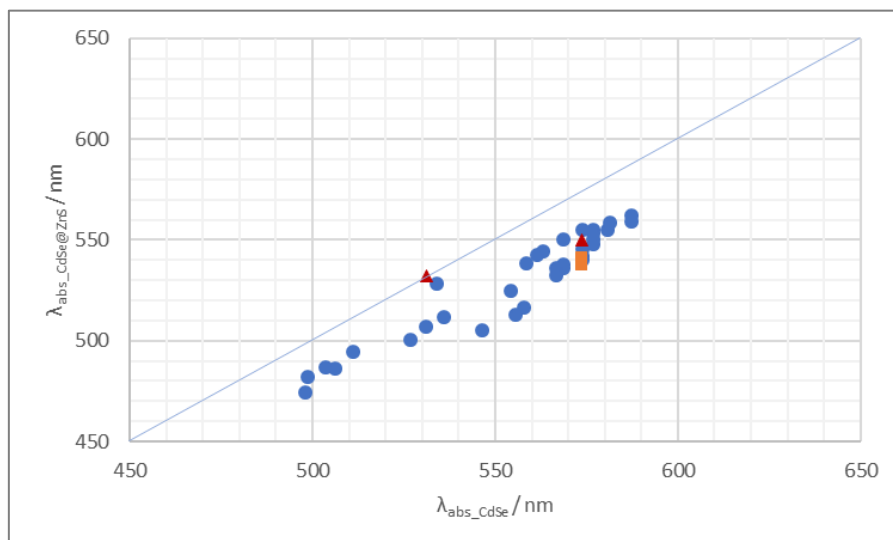


Abbildung 6-103: Vergleich des Exzitonpeaks von CdSe Kernen mit dem Exzitonpeak nach der Synthese zu CdSe@ZnS. Temperatur während des Schalenwachstums: ●)  $\vartheta_2 = 130\text{ °C}$ ; ■)  $\vartheta_2 = 150\text{ °C}$ ; ▲)  $\vartheta_2 = 170\text{ °C}$ .

In Abbildung 6-103 wird deutlich, dass die Exzitonwellenlänge aller erzeugten Kerne durch das Aufwachsen der ZnS Schale zu niedrigeren Werten verschoben wurde. Dies bestätigt nochmals, dass es durch das Aufwachsen der ZnS Schale zur Blauverschiebung des Exzitonpeaks kam. Der Unterschied der Exzitonwellenlänge vor und nach dem Schalenwachstum beträgt im Mittel 26 nm. In Abbildung

## Cadmiumselenid Quantum Dots

6-104 wird dazu untersucht, ob die Größe der Verschiebung mit einem der Prozessparameter zusammenhängt. Die stärkste Korrelation zeigt sich dabei mit dem Exzitonpeak der CdSe Kerne. Auch mit der Reaktionstemperatur der Kernsynthese zeigt sich eine geringe Abhängigkeit. Dies ist jedoch damit zu erklären, dass die Exzitonposition von dieser abhängt und es sich somit um einen indirekten Einfluss handelt. Interessanterweise zeigt sich kaum eine Korrelation mit der Verweilzeit oder der Reaktionstemperatur während des Schalenwachstums. Eigentlich wäre zu vermuten, dass gerade diese Parameter das Schalenwachstum beeinflussen.

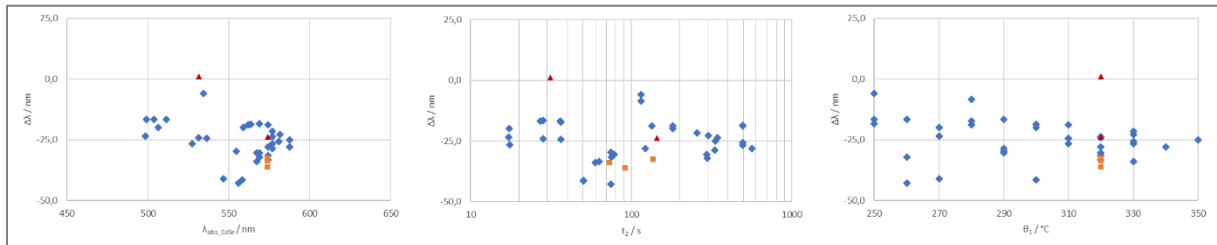


Abbildung 6-104: Blauverschiebung des Exzitonpeaks durch das Aufwachsen einer ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Peakposition der Kerne, der Verweilzeit während des Schalenwachstums und der Reaktionstemperatur des Kernwachstums. Temperatur während des Schalenwachstums: ●)  $\vartheta_2 = 130$  °C; ■)  $\vartheta_2 = 150$  °C; ▲)  $\vartheta_2 = 170$  °C.

Zur Beurteilung der Blauverschiebung durch das Schalenwachstum werden die Ergebnisse aus Kapitel 6.4.7.1 nochmals in Betracht gezogen. Auch bei diesen Versuchen im Batch hatte sich gezeigt, dass sich der Peak während des Schalenwachstums zu kürzeren Wellenlängen verschieben kann. Diese Blauverschiebung zeigte sich bei allen Versuchen während der ersten Minuten. Dann folgte jedoch ein Anstieg der Wellenlänge. Ein interessantes Verhalten zeigten bei diesen Versuchen Kerne, die vor dem Schalenwachstum nicht aufgereinigt wurden. Bei diesen verschob sich der Peak nach längerer Reaktionszeit abermals zu kürzeren Wellenlängen. Dies ist in Kapitel 6.4.7.1 zwar nur für den Fluoreszenzpeak beschrieben, ist für den Exziton jedoch in gleichem Maße beobachtet worden. Besonders auffällig an diesem Versuch ist die schwingende Veränderung des Peaks.

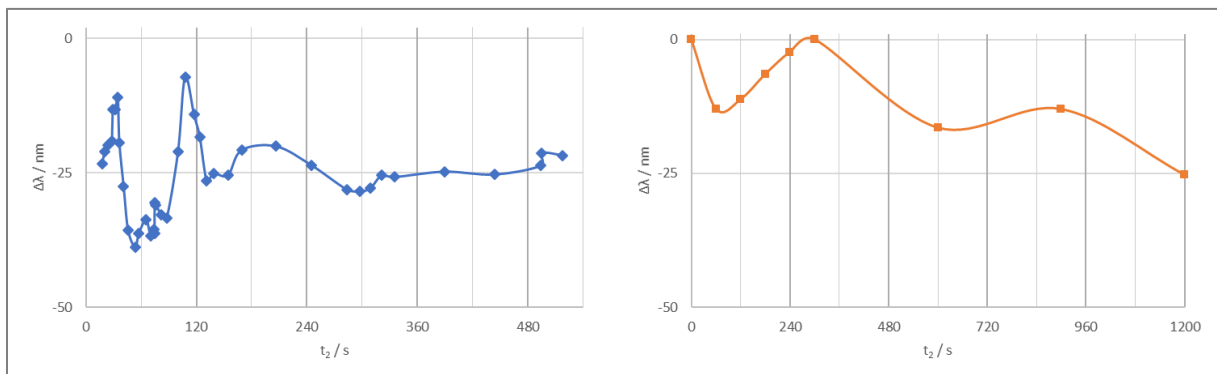


Abbildung 6-105: Vergleich der Peakverschiebung des Exzitons durch die Reaktionszeit während des ZnS Schalenwachstums auf CdSe Quantum Dots. Links) kontinuierlich; rechts) Batchversuch aus Kapitel 6.4.7.1.

In Abbildung 6-105 wird die Veränderung der Exzitonposition während der Reaktionszeit im Batch vergleichend dargestellt neben der Veränderung der Exzitonposition bei verschiedenen Verweilzeiten des Schalenwachstums im Sandwichreaktor. Dabei gilt zu bedenken, dass im Batchversuch nur eine Größe von CdSe Kernen eingesetzt wurde, während die Größe der Kerne im kontinuierlichen Verfahren ebenfalls mit der Flussrate variiert wurde, also mehrere Ausgangsgrößen vorlagen. Dies macht den Vergleich der beiden Ergebnisse schwieriger.

Trotz der unterschiedlichen Ausgangsbedingungen der beiden Experimente lässt sich ein sehr ähnliches Bild der Verläufe ausmachen. Bei den Ergebnissen der kontinuierlichen Synthese wird noch

deutlicher, dass die Verschiebung des Exzitonpeaks mit der Reaktionsdauer schwingt. Es zeichnet sich dabei eine gedämpfte Schwingung ab, es wird also ein fester Endwert umschungen. Dieser Endwert liegt etwa bei einer Verschiebung von 25 nm hin zu kürzeren Wellenlängen. Im Batch Experiment lässt sich dies nicht eindeutig beobachten. Dies liegt daran, dass die Periodendauer der Schwingung deutlich höher ist und somit ein möglicher Endpunkt während der Versuchszeit nicht beobachtet werden konnte.

Ein möglicher Erklärungsansatz für diesen schwingenden Verlauf ist im sukzessiven Aufbau der ZnS Schale auf die CdSe Kerne zu finden. Es kann vermutet werden, dass es einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Quantum Dots hat, ob eine Monolage einer Schale vollständig aufgebaut ist oder sich noch Fehlstellen an der Oberfläche befinden.

Ein weiterer Erklärungsansatz ist eine zusätzliche Bildung neuer Nuklide von CdS oder ZnSe [72,73]. Beide Materialien können bei den vorherrschenden Bedingungen gebildet werden. Ebenfalls gilt für beide Materialien, dass sie eine größere Bandlücke aufweisen als CdSe. Wie in Abbildung 6-2 zu sehen liegen somit zugänglichen Emissionswellenlängen in einem kürzeren Wellenlängenbereich. Durch die Entstehung solcher Partikel ließe sich somit eine Blauverschiebung erklären. Das Schwingungsverhalten dieser Verschiebung wäre jedoch nicht erklärt.

Anzumerken ist auch, dass sich das schwingende Verhalten in den ebenfalls kontinuierlichen Versuchen in Kapitel 6.4.7.3 nicht gezeigt hat. Der Versuchsaufbau und der durchgeführte Prozess unterschieden sich dabei kaum, vom Aufbau für die Versuche in diesem Kapitel. Dies kann jedoch darauf zurückgeführt werden, dass bei den vorigen Versuchen in Kapitel 6.4.7.3 nur drei unterschiedliche Verweilzeiten für das Kernwachstum eingestellt wurden. Über diese drei Verweilzeiten zeigte sich eine abnehmende Abweichung des Peaks bei zunehmender Verweilzeit. Für die dort untersuchten Zeiten 46 s, 51 s und 102 s finden sich auch in Abbildung 6-105 in einem aufsteigenden Ast. Die vorigen Ergebnisse widersprechen den aktuellen also nicht direkt.

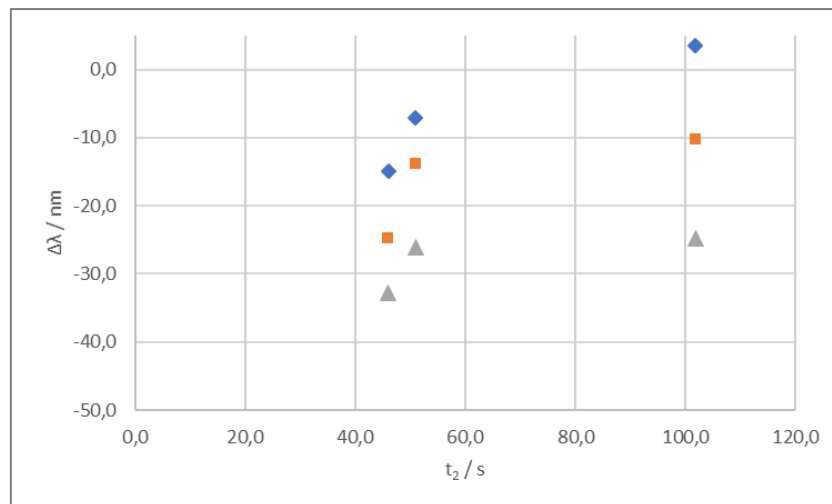


Abbildung 6-106: Abweichung zwischen der Modellvorhersage für den Exziton von CdSe Kernen und dem gemessenen Exziton von CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit während des Schalenwachstums. Vorhergesagte Exzitonwellenlänge der CdSe Kerne: ◆) ~545 nm; ■) ~560 nm; ▲) ~570 nm.

Die Experimente des vorigen Kapitels 6.4.7.3 stellen jedoch nochmals den Einfluss heraus, den die ursprüngliche Exzitonposition der CdSe Kern hat. In Abbildung 6-106 ist die Abweichung des Exzitonpeaks der CdSe@ZnS Partikel von der vorhergesagten Position des Modells für die CdSe Kerne gegen die Reaktionszeit für das Schalenwachstum aufgetragen. Unterschieden wird in dieser Abbildung weiter zwischen drei ursprünglichen Exzitonwellenlängen. Dabei wird deutlich, dass die

Position des Exzitons der Kerne ebenfalls einen sehr großen Einfluss auf die Stärke der Blauverschiebung durch das Schalenwachstum hat.

### 6.4.8.1 Modellierung des Zusammenhangs zwischen Exziton und Prozessparametern

Die Abhängigkeit der Blauverschiebung sowohl von der Peakposition der CdSe Kerne als auch von der Verweilzeit beim Schalenwachstum machen es schwer das ursprüngliche Modell durch einen Term für die Verschiebung zu ergänzen. Im Besonderen, da sich die Abhängigkeit von der Verweilzeit als gedämpfte Schwingung darstellt. Bei genauerer Betrachtung wird kenntlich, dass auch die Periodendauer dieser Schwingung nicht konstant ist, sondern mit zunehmender Verweilzeit länger wird. Dies ist typisch für gedämpfte Schwingungen. In den hier durchgeführten Versuchen hängt eine längere Verweilzeit im zweiten Reaktor zusammen mit einer längeren Verweilzeit im HIMIX Reaktor und damit mit einem größeren Partikeldurchmesser. Daher lässt sich aus den vorliegenden Daten nicht exakt schließen, ob die längeren Periodendauer durch die Größe der Partikel bedingt wird. Dies ist zu vermuten, da auf größere Kernpartikel eine größere Menge ZnS aufwachsen muss, um die gleiche Schichtdicke zu erreichen. Dies kann berücksichtigt werden, wenn in die Peakposition der jeweiligen Kerne über die Eigenkreisfrequenz mit in die Gleichung zur gedämpften Schwingung eingebracht wird.

*Formel 6-11: Beschreibung gedämpfter Schwingung der Größe x in Abhängigkeit der Zeit t, der Abklingkonstante  $\delta$ , der Eigenkreisfrequenz  $\omega_d$  und dem Nullphasenwinkel  $\varphi_0$ .*

$$x_t = x_0 * e^{-\delta t} * \cos(\omega_d * t + \varphi_0)$$

*Formel 6-12: Beschreibung der Blauverschiebung  $\Delta\lambda$  beim Aufwachsen einer ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots im untersuchten kontinuierlichen Prozess.*

$$\Delta\lambda_t = -\Delta\lambda_\infty * e^{-\delta t_2} * \cos\left(\frac{\omega_\lambda}{\lambda_{abs\_CdSe}} * t_2\right) + \Delta\lambda_\infty$$

$$\Delta\lambda_t = 24,94 * e^{-0,0065 * t_2} * \cos\left(\frac{33}{\lambda_{abs\_CdSe}} * t_2\right) - 24,94$$

Mit dieser Beschreibung der Abweichung lässt sich die Blauverschiebung in Abhängigkeit der Verweilzeit im Schalenwachstumsreaktor sehr gut nachvollziehen. Dies ist in Abbildung 6-107 gut zu erkennen.

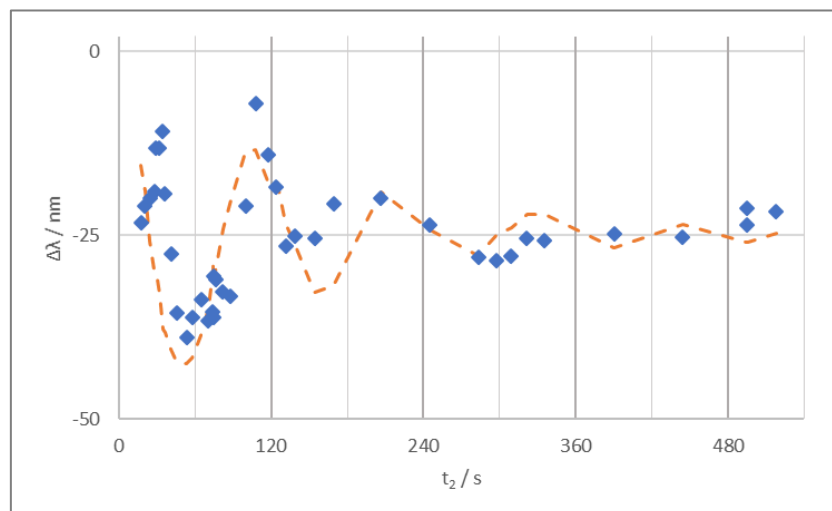


Abbildung 6-107: Vorhersage für die Verschiebung des Exzitonpeaks durch das Aufwachsen einer ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit im Sandwich Reaktor.  $\blacklozenge$ ) gemittelte Messdaten;  $-\cdot-$ ) Vorhersage nach Formel 6-12.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

Durch Formel 6-12 ist es möglich die Blauverschiebung des Exzitonpeaks zu quantifizieren und somit das Modell für die CdSe um einen weiteren Term für das Schalenwachstum zu ergänzen. Diese Ergänzung ist in Formel 6-13 aufgeführt. Mit dieser Formel sind zwar Vorhersagen für die Lage des Exzitonpeaks bei bestimmten Parametereinstellungen möglich, die Umkehrung gestaltet sich jedoch schwierig. Damit ist es nicht praktikabel die Parameter zu bestimmen, bei welchen sich eine bestimmte Wunschwellenlänge ergibt. Aus diesem Grund werden noch zwei weitere Ansätze betrachtet, die ebenfalls den Exzitonpeak vorhersagen können. Das Modell für die Vorhersage des Exzitons der Kerne wurde durch die zusätzlichen inline Daten dieser Versuchsreihe ergänzt und verbessert.

*Formel 6-13: Modell A zur Vorhersage des Exzitonpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots hergestellt mit dem HIMIX Reaktor und kontinuierlichem Schalenwachstum. Annahme einer periodisch, abklingenden Verschiebung des Peaks.*

$$\lambda_{abs_{CdSe@ZnS}} = \lambda_{abs_{CdSe}} + \Delta\lambda_{ZnS}$$

$$\begin{aligned} \lambda_{abs_{CdSe@ZnS}} &= 168,85 + 0,62 * T_1 + 14,68 * \ln(t_1) \\ &+ 24,94 * e^{-0,0065*t} * \cos\left(\frac{33}{168,85 + 0,62 * T_1 + 14,68 * \ln(t_1)} * t_2\right) - 24,94 \end{aligned}$$

*Formel 6-14: Modell B zur Vorhersage des Exzitonpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots hergestellt mit dem HIMIX Reaktor und kontinuierlichem Schalenwachstum. Annahme einer linearen Verschiebung des Peaks.*

$$\lambda_{abs_{CdSe@ZnS}} = m * \lambda_{abs_{CdSe}} + b$$

$$\lambda_{abs_{CdSe@ZnS}} = 0,86 * [168,85 + 0,62 * T_1 + 14,68 * \ln(t_1)] + 50,33$$

*Formel 6-15: Modell C zur Vorhersage des Exzitonpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots hergestellt mit dem HIMIX Reaktor und kontinuierlichem Schalenwachstum. Annahme der direkten Abhängigkeit von der Verweilzeit im HIMIX Reaktor.*

$$\text{da } \lambda_{abs_{CdSe@ZnS}} = f(\lambda_{abs_{CdSe}}, t_2)$$

$$\text{mit } \lambda_{abs_{CdSe}} = f(T_1, t_1)$$

$$\text{und } t_2 = f(t_1)$$

$$\rightarrow \lambda_{abs_{CdSe@ZnS}} = f(T_1, t_1)$$

$$\lambda_{abs_{CdSe@ZnS}} = 327,59 + 0,31 * T_1 + 15,68 * \ln(t_1)$$

Während Modell A versucht die Verschiebung des Peaks möglichst zeitgenau abzubilden, wird in Modell B die Verschiebung aus Abbildung 6-103 mit einer linearen Gleichung beschrieben. Die Peakposition der CdSe@ZnS Partikel ist darin direkt linear vom Peak der CdSe Partikel abhängig. Das dritte Modell C zieht in Betracht, dass die Verweilzeit im Sandwichreaktor im gewählten Aufbau direkt von der Verweilzeit im HIMIX abhängig ist. Von dieser Verweilzeit ist auch der Peak der Kerne abhängig. Dadurch wird der gesamte Ansatz auf eine Abhängigkeit der Prozessparameter im HIMIX reduziert. Das Modell gestaltet sich somit ähnlich wie das Modell für die Vorhersage über den Exziton der CdSe Kerne. Im Gegensatz zu den beiden anderen Modellen kann Modell C jedoch keine Aussage über die CdSe Kerne treffen.

Für den Datensatz dieser Versuchsreihe schaffen es alle drei Modelle den Exziton der CdSe@ZnS Quantum Dots mit einer mittleren Abweichung von etwa 10 nm vorherzusagen. Abbildung 6-108 zeigt jedoch deutlich, dass vor allem Modell A die stärksten Abweichungen aufweist. Wobei dieses den Exziton kleiner Partikel eher zu kurzweilig vorhersagt und den Exziton größer Partikel eher zu langweilig. Besser stellt sich Modell B dar. Bei diesem liegen die Vorhersagen über den gesamten Wellenlängenbereich sowohl nach oben als auch nach unten gestreut. Starke Ausreißer bei hohen und niedrigen Wellenlängen, wie bei Modell A zu beobachten, zeigt dieses Modell nicht. Sonst sind die Abweichungen jedoch sehr ähnlich zu denen des Modells A. Die besten Vorhersagen für den Datensatz dieser Versuchsreihe trifft das Modell C. Die mittlere Abweichung dieses beträgt nur etwa 5 nm und nur an einzelnen Punkten weicht die Vorhersage mehr als 10 nm ab.

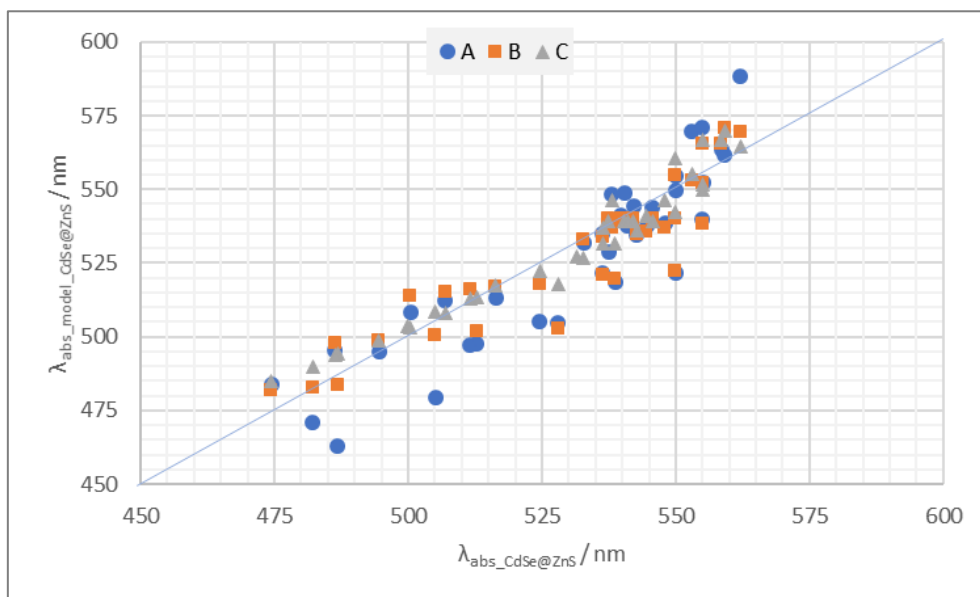


Abbildung 6-108: Vergleich der drei Modelle zur Vorhersage des Exzitonpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots mit den tatsächlich gemessenen Wellenlängen.

Deutlich schlechter fällt die Vorhersage der drei Modelle aus, wenn Parametereinstellungen einbezogen werden, die nicht zur Modellierung dienen. Sollen mit den drei Modellen die Exzitonpeaks für die Versuche aus Kapitel 6.4.7.3 vorhergesagt werden, kommt es zu drastischen Abweichungen. Modell B zeigt negative Abweichungen bis zu 100 nm und auch die mittlere Abweichung liegt bei etwa 50 nm. Keiner der verglichenen Punkte kommt dem gemessenen Wert näher als etwa 25 nm. Auch Modell A zeigt eine deutliche Unterschätzung des Exzitonpeaks der CdSe@ZnS Partikel. Wieder trifft Modell C die besten Vorhersagen. Die mittlere Abweichung beträgt etwa 8 nm und nur ein Wert weicht mehr als 20 nm ab.

Damit ist gezeigt, dass Modell C am besten geeignet ist Vorhersagen über die Lage des Exzitonpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots zu treffen, die mit dem HIMIX Reaktor und anschließendem kontinuierlichen Schalenwachstum hergestellt wurden. Ein weiterer Vorteil dieses Modells ist, dass es leicht umgeformt werden kann, um die Prozessparameter zu identifizieren, die zur Herstellung einer bestimmten Wunschwellenlänge sinnvoll sind.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

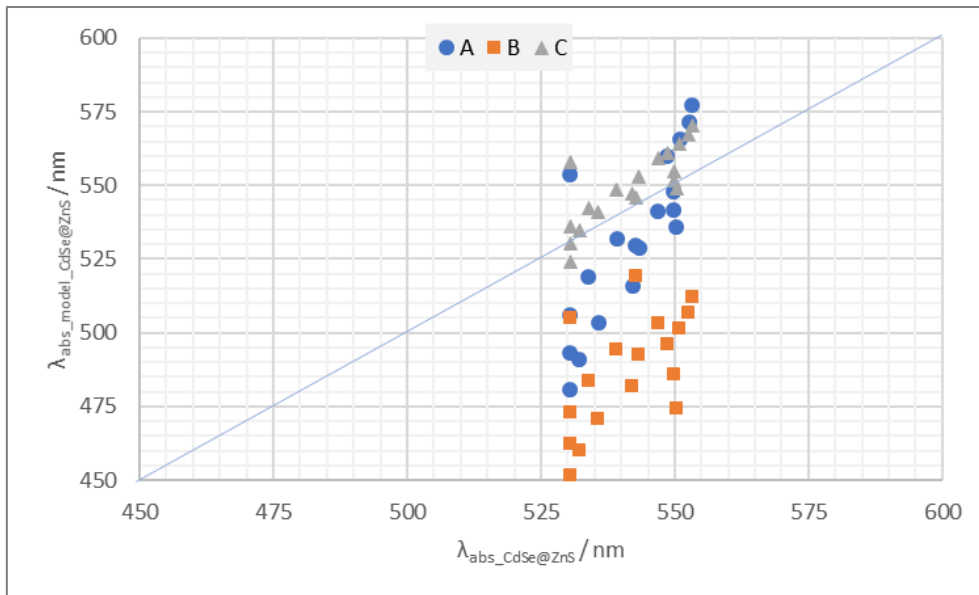


Abbildung 6-109: Externer Vergleich der drei Modelle zur Vorhersage des Exzitonpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots mit den tatsächlich gemessenen Exzitonwellenlängen aus Kapitel 6.4.7.3, die nicht für die Modellbildung herangezogen wurden.

Ein Nachteil von Modell C ist, dass es keine Aussage über die CdSe Kerne als Zwischenprodukt trifft. Sollte dies für eine Anwendung notwendig sein, kann jedoch Abhilfe geschaffen werden, indem weiterhin das Modell aus Kapitel 6.4.5 zurate gezogen wird. Dieser Wert wird für die Berechnung zwar nicht benötigt, kann aber dazu genutzt werden den Durchmesser der Kerne zu berechnen. Wird zusätzlich der Durchmesser der Kern-Schale Partikel nach der Synthese gemessen, kann somit auch die Schalendicke abgeschätzt werden.

### 6.4.8.1.1 Einfluss der Parameter während des Schalenwachstums

Eine weitere Einschränkung von Modell C liegt darin, dass von einem festen Verhältnis der Verweilzeiten in den beiden Reaktoren ausgegangen wird. Die individuelle Variation der Flussrate des ZnS-Präkursor wird darin nicht in Betracht gezogen. Somit werden auch eine veränderte Verweilzeit während des Schalenwachstums und ein verändertes stöchiometrisches Verhältnis nicht in das Modell einbezogen. Um den Einfluss hiervon zu prüfen wurde bei einzelnen Versuchen gezielt die Verweilzeit während des Schalenwachstums zusammen mit der Reaktionstemperatur variiert. Die Bedingungen für das Kernwachstum blieben dabei gleich und auch die inline Messung des Exzitonpeaks nach dem HIMIX ergab für alle etwa 574 nm.

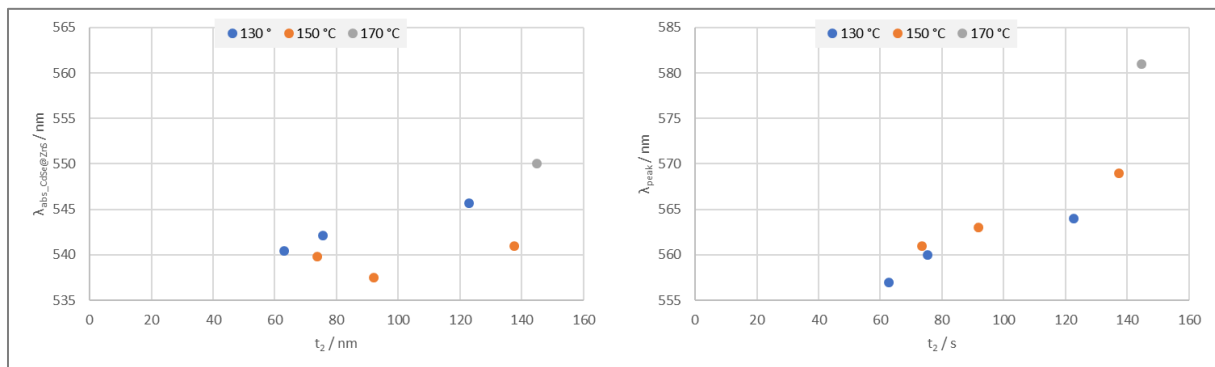


Abbildung 6-110: Einfluss der Verweilzeit und der Reaktionstemperatur während des Schalenwachstums von CdSe@ZnS auf die Wellenlänge des Exzitonpeaks und der Fluoreszenz. Ausgehend von CdSe Kernen mit einer Exzitonwellenlänge von 574 nm.

Die Ergebnisse in Abbildung 6-110 sind deshalb sehr interessant, da sich der Einfluss der Verweilzeit  $t_2$  auf den Exzitonpeak und den Fluoreszenzpeak nicht wie erwartet entsprechen. Während sich für die

Peakposition des Exzitons nicht klar deuten lässt, ob eine längere Verweilzeit beim Schalenwachstum zu höheren Wellenlängen führt, ist dies für den Fluoreszenzpeak eindeutig. Dies ist unerwartet, da sich über den gesamten Datensatz betrachtet ein fester Zusammenhang zwischen Exziton und Fluoreszenzpeak zeigt, wie nachfolgend in Abbildung 6-112 weiter erläutert. Insgesamt wird durch die Ergebnisse dieser Versuche noch nicht klar, wie stark der Einfluss der Verweilzeit während des Schalenwachstums auf die Peakposition ist. Weitere Untersuchungen sind nötig, um diesen Zusammenhang eindringlicher zu untersuchen. Bis dahin wird empfohlen ein festes Verhältnis der Volumenströme einzuhalten, um Ungenauigkeiten ausschließen zu können.

Insgesamt lässt sich mit Modell C die Peakpositionen sehr gut vorhersagen, dies wird auch in der Darstellung des Parameterraums in Abbildung 6-111 deutlich.

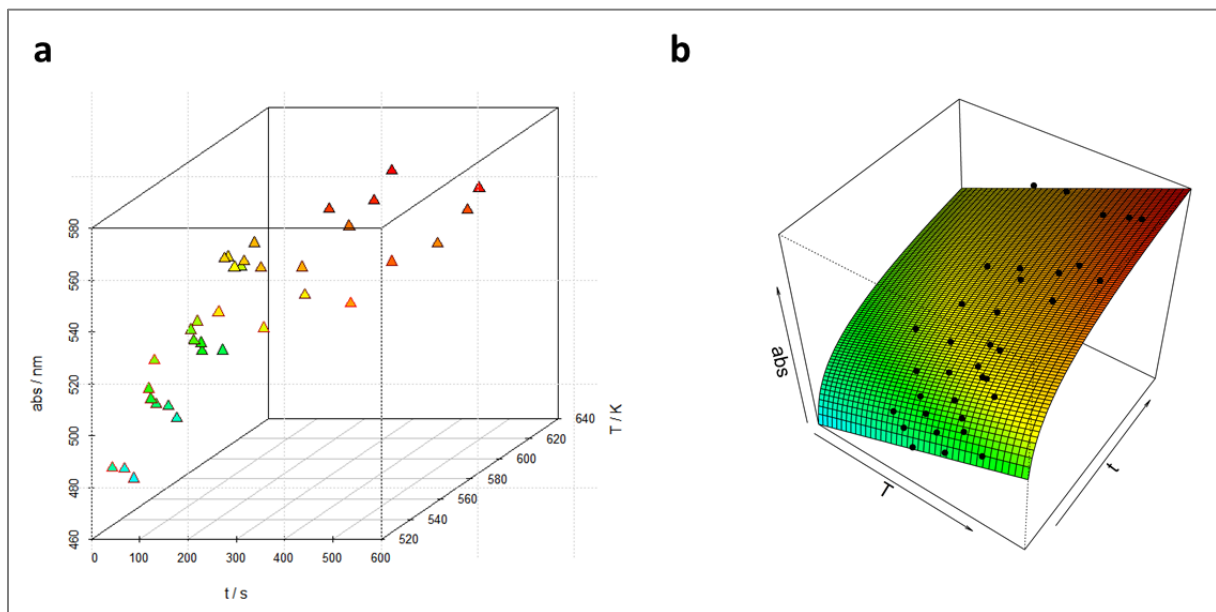


Abbildung 6-111: Parameterraum der erzeugten CdSe@ZnS Quantum Dots im HIMIX Reaktor mit kontinuierlichem Schalenwachstum. a) Lage synthetisierter Partikel im Parameterraum; b) Vergleich der Datenpunkte mit Modell C.

Trotz der Einschränkungen für das Modell C zeigt sich doch eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Damit es genutzt werden kann, um die Prozessparameter für eine bestimmte Wunschwellenlänge vorzugeben, müssen jedoch noch weitere Werte der optischen Eigenschaften in Betracht gezogen werden.

#### 6.4.8.2 Zusammenhang der Fluoreszenzeigenschaften mit den Prozessparametern

Für die meisten technischen Anwendungen der Quantum Dots ist die Fluoreszenzfarbe ausschlaggebender als der Exzitonpeak. Diese wird also in den meisten Fällen als Wunschwellenlänge für das Produkt vorgegeben. Daher ist es wichtig auch den Zusammenhang des Fluoreszenzpeaks mit dem Exzitonpeak zu untersuchen. Für die CdSe@ZnS Kern-Schale Quantum Dots zeigt sich dabei in dieser Arbeit ein Unterschied zu dem Zusammenhang der CdSe Kerne. Während in Kapitel 6.4.5 noch ein linearer Zusammenhang zwischen Exzitonposition und Fluoreszenzpeak gefunden wurde, zeigt Abbildung 6-112 einen quadratischen Zusammenhang für das CdSe@ZnS System. Die Stokes-Verschiebung nimmt hierbei mit zunehmender Partikelgröße zu.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

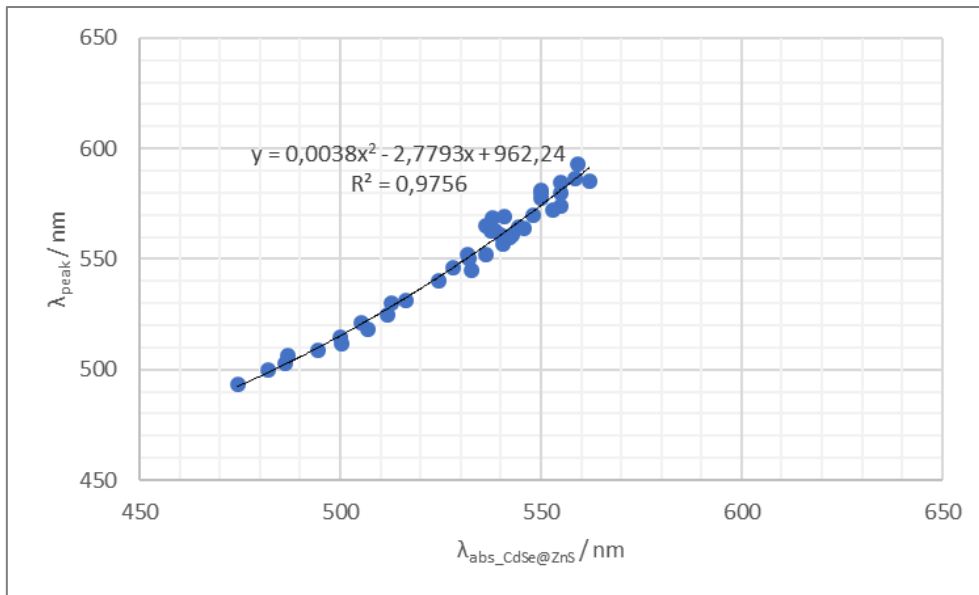


Abbildung 6-112: Zusammenhang zwischen Fluoreszenzpeak und Exzitonwellenlänge von CdSe@ZnS Quantum Dots.

Neben der Fluoreszenzwellenlänge zeigt sich auch die Halbwertsbreite abhängig von der Wellenlänge des Exzitonpeaks. Auch hierbei zeigt sich ein Unterschied zu der Auswertung der CdSe Kerne in Kapitel 6.4.5. Bei den Kernpartikeln ließ sich kein so deutlicher Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und Peakwellenlänge wie in Abbildung 6-113 ausmachen. Bei den CdSe@ZnS Quantum Dots ist eindeutig zu erkennen, dass größere Partikel auch zu einem breiteren Fluoreszenzpeak führen. Die Temperatur des Reaktors für das Schalenwachstum zeigt dabei keinen direkten Einfluss.

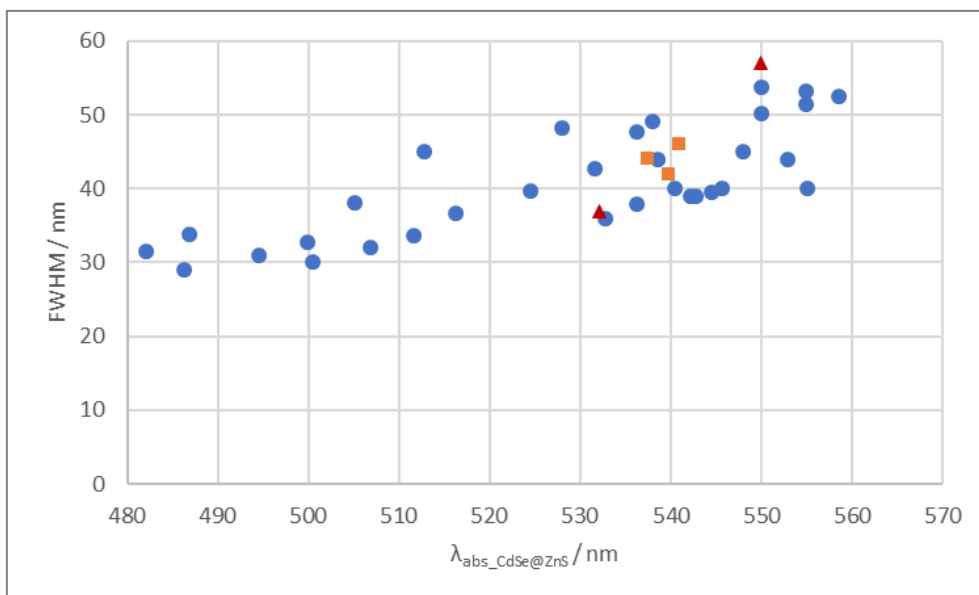


Abbildung 6-113: Halbwertsbreite des Fluoreszenzpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Exzitonpeaks. Temperatur während des Schalenwachstums: ●)  $\vartheta_2 = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ ; ■)  $\vartheta_2 = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ; ▲)  $\vartheta_2 = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Im Gegensatz zu der vernachlässigbaren Temperatur während des Schalenwachstums zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Reaktionstemperatur während der Kernsynthese auf die Halbwertsbreite. Dies hatte sich schon in Kapitel 6.4.5 für die reinen Kerne gezeigt und kann für das Kern-Schale-System bestätigt werden. Der Zusammenhang zeichnet sich dabei nicht so deutlich ab, wie bei der Untersuchung der CdSe Kerne, da bei allen eingestellten Temperaturen sowohl schmalere als auch breitere Fluoreszenzpeaks erzeugt wurden. Werden in Abbildung 6-114 jedoch die erzeugte

Peakwellenlänge und die Reaktionstemperatur gleichzeitig betrachtet zeigt sich, dass für eine bestimmte Wellenlänge höhere Temperaturen zu einer geringeren Halbwertsbreite führen.

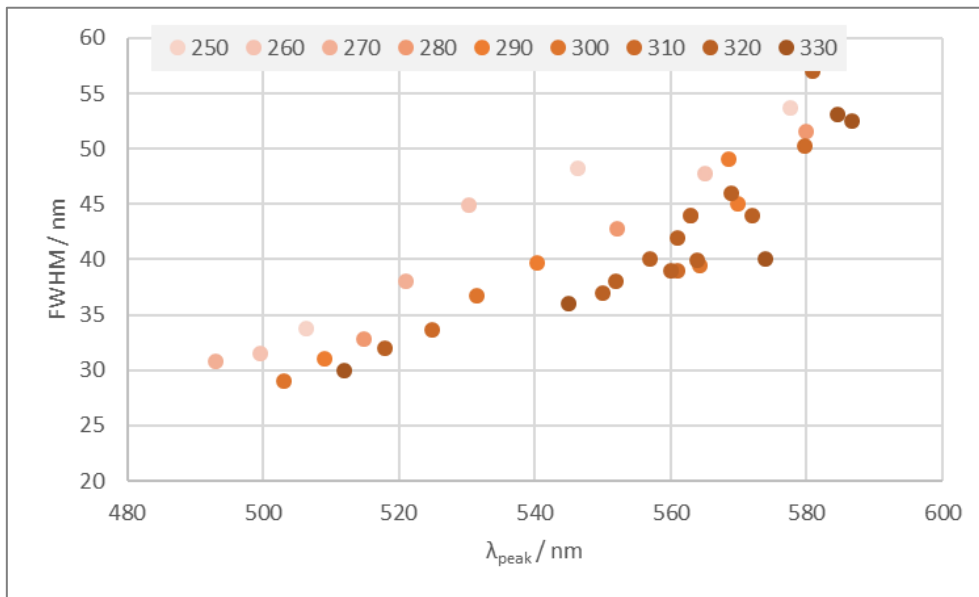


Abbildung 6-114: Halbwertsbreite des Fluoreszenzpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Fluoreszenzpeaks. Legende: Reaktortemperatur des HIMIX für die CdSe Kernsynthese in °C.

Wie bei den CdSe Kernen auch, ist es also ratsam eine möglichst hohe Temperatur für die Synthese der Quantum Dots einzustellen. Wegen der möglichen Gasentwicklung oder Zersetzung der Edukte wird wieder eine Temperatur von 300 °C als Standardtemperatur angesetzt.

### 6.4.8.3 Schema zur Festlegung idealer Prozessparameter

Aus den somit gewonnen Erkenntnissen lässt sich auch für den Kern-Schale Prozess ein Schema formulieren mit welchem sich die Prozessparameter für eine spezielle Wunschwellenlänge vorgeben lassen. Das Schema in Tabelle 6-6 gestaltet sich dabei sehr ähnlich zu Tabelle 6-5, da sich das Modell für die beiden Partikelsysteme nur geringfügig unterscheidet.

Tabelle 6-6: : Schema für die Festlegung der Prozessparameter zur Synthese von CdSe@ZnS Quantum Dots einer gewünschten Wellenlänge mit dem HIMIX Reaktor und anschließendem kontinuierlichen Schalenwachstum im Sandwich Reaktor.

Vorgaben	Berechnung	Prüfung	Korrektur	
λ <sub>abs</sub> oder λ <sub>peak</sub>	$\lambda_{abs} = -0,0036 * \lambda_{peak}^2 + 4,75 * \lambda_{peak} - 993,43$		$t = \frac{V_{HIMIX}}{\dot{V}_{max/min}} * \frac{60 s}{1 min} * \frac{1}{2}$	
θ <sub>soll</sub> (300 °C)	$t = e^{\frac{\lambda_{abs} - 168,85 - 0,623 * (\theta + 273,15)}{14,683}}$		$T = \frac{\lambda_{abs} - 168,85 - 14,683 * \ln(t)}{0,623}$	θ <sub>soll</sub>
l <sub>HIMIX</sub> (85 cm)				
ID <sub>HIMIX</sub> (0,05 cm)	$V_{HIMIX} = \frac{\pi}{4} * ID_{Reaktor}^2 * l_{HIMIX}$			
	$\dot{V}_1 = \dot{V}_2 = \frac{V_{HIMIX}}{t} * \frac{60 s}{1 min} * \frac{1}{2}$	[0,1 ml min <sup>-1</sup> ; 10 ml min <sup>-1</sup> ]		$\dot{V}_{sol}$

Mit dem Aufbau zur kombinierten kontinuierlichen Synthese von CdSe@ZnS Kern-Schale Partikel lassen sich eine ganze Bandbreite verschiedener Fluoreszenzfarben synthetisieren. Dabei werden die folgenden Randbedingungen empfohlen:

## Cadmiumselenid Quantum Dots

• $\theta_1$ HIMIX Reaktor	180 °C – 330 °C
• $\theta_2$ Sandwich Reaktor	130 °C
• $\dot{V}_{Cd}$ und $\dot{V}_{Se}$	0,1 ml min <sup>-1</sup> – 10 ml min <sup>-1</sup>
• Verhältnis $\dot{V}_{Zn} : V_{CsSe}$	2
• $l_{HIMIX}$	85 cm – 260 cm
• $ID_{HIMIX}$	0,05 cm
• $l_{Sandwich}$	1000 cm
• $ID_{Sandwich}$	0,1 cm

Werden die Prozessparameter innerhalb dieser Randbedingungen eingestellt, können nach dem Modell C theoretisch Fluoreszenzwellenlängen zwischen 484 nm und 646 nm erzielt werden. Die Bandbreite des CdSe@ZnS ähnelt damit sehr der Bandbreite der CdSe Kerne aus Kapitel 6.4.5, was nicht verwunderlich ist, da diese Kerne den Hauptanteil der optischen Eigenschaften der Kern-Schale Quantum Dots ausmachen. Während der Versuchsreihen dieses Kapitels konnte ein Großteil dieser Bandbreite abgedeckt und untersucht werden. Lediglich der Bereich oberhalb von 600 nm konnte nicht abgedeckt werden, da bei diesen Versuchen für den HIMIX Reaktor eine Reaktionskapillare von 85 cm verwendet wurde. Für die Versuche zur reinen Kernsynthese wurde alternativ eine Kapillare von 260 cm verwendet. Damit konnte in Kapitel 6.4.5 auch eine Fluoreszenzwellenlänge von 640 nm erzielt werden.

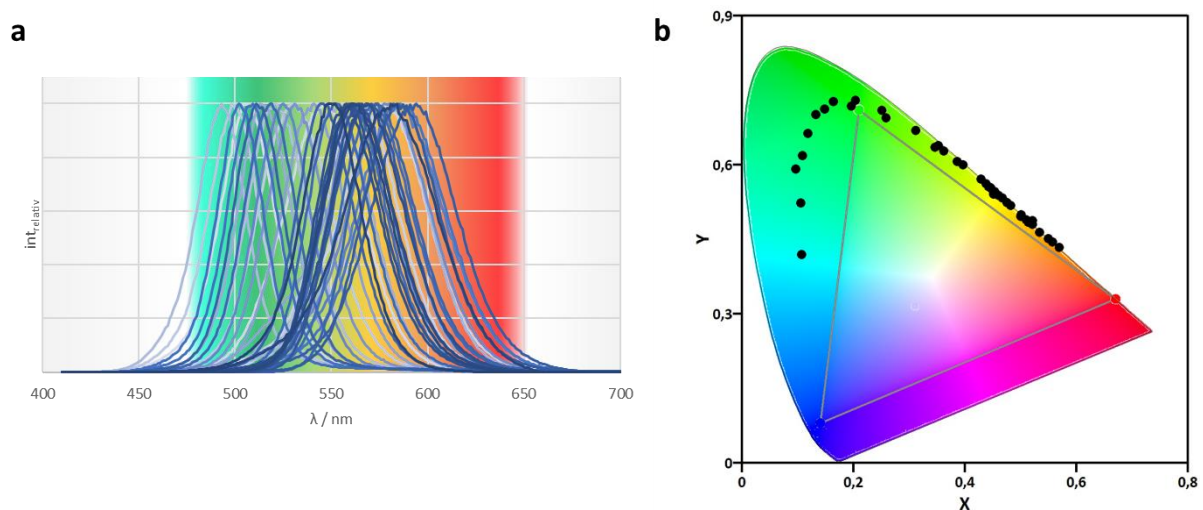


Abbildung 6-115: Bandbreite der mit dem HIMIX synthetisierten CdSe@ZnS Quantum Dots. a) Fluoreszenzspektren der erzeugten Proben, farbig hinterlegt der theoretisch zugängliche Farbraum; b) Lage der Spektren im CIE-Diagramm.

Eine der großen Verbesserungen, die der Kern-Schale Prozess gegenüber der reinen Synthese der Kerne zeigt, sind die Koordinaten, die im CIE-Farbraum abgedeckt werden können. Die puren CdSe Quantum Dots schafften es im grünen und blau-grünen Farbbereich nicht eine hohe Farbreinheit zu erreichen. Die Punkte der jeweiligen Spektren fand sich alle nahe am Weißpunkt wieder und konnten damit den NTSC-RGB-Farbraum nicht überschreiten. Abbildung 6-115 zeigt hingegen, dass es mit den CdSe@ZnS Quantum Dots möglich ist Emissionsspektren zu erzeugen, die außerhalb dieses Dreiecks liegen. Mit diesen Quantum Dots ist es also möglich LEDs zu erzeugen, die noch brillantere Farben zeigen als dies beim NTSC Standard der Fall ist. Darüber hinaus würde durch eine Verlegung des Grünpunktes die Darstellung von Farben möglich, die Bildschirme derzeit nicht darstellen können.

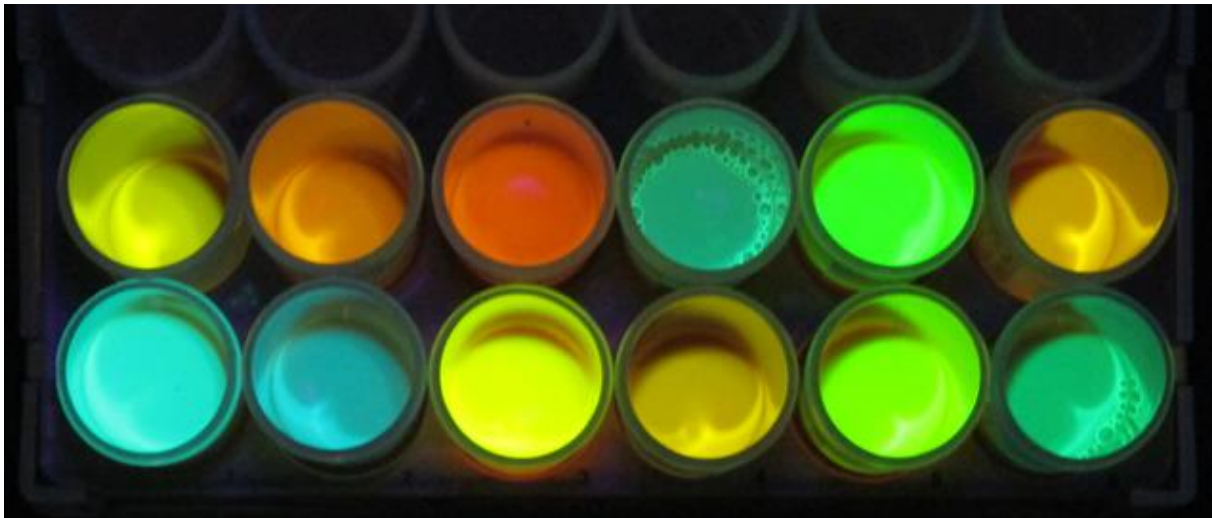


Abbildung 6-116: Ausgewählte CdSe@ZnS Proben im Reaktionsmedium gesammelt mit einem automatisierten Probensammler in 50 ml Zentrifugenröhrchen.

#### 6.4.8.4 Zusammenhang der Quantenausbeute mit den Prozessparametern

Neben der Abdeckung des zugänglichen Farbraums konnte durch das Aufwachsen der ZnS Schale vor allem die Quantenausbeute maßgeblich verbessert werden. Während die CdSe Kerne noch Quantenausbeuten im einstelligen bis maximal niedrigen zweistelligen Prozentbereich erreichten, konnten mit dem Kern-Schale System Werte bis zu 70% erzielt werden. Im Gegensatz zu der Halbwertsbreite zeigt sich für die Quantenausbeute kein direkter Einfluss der Reaktionstemperatur während der Kernsynthese. Wie in Abbildung 6-117 zu sehen kommt es bei jeder der eingestellten Reaktionstemperaturen sowohl zu höheren als auch zu niedrigeren Quantenausbeuten.

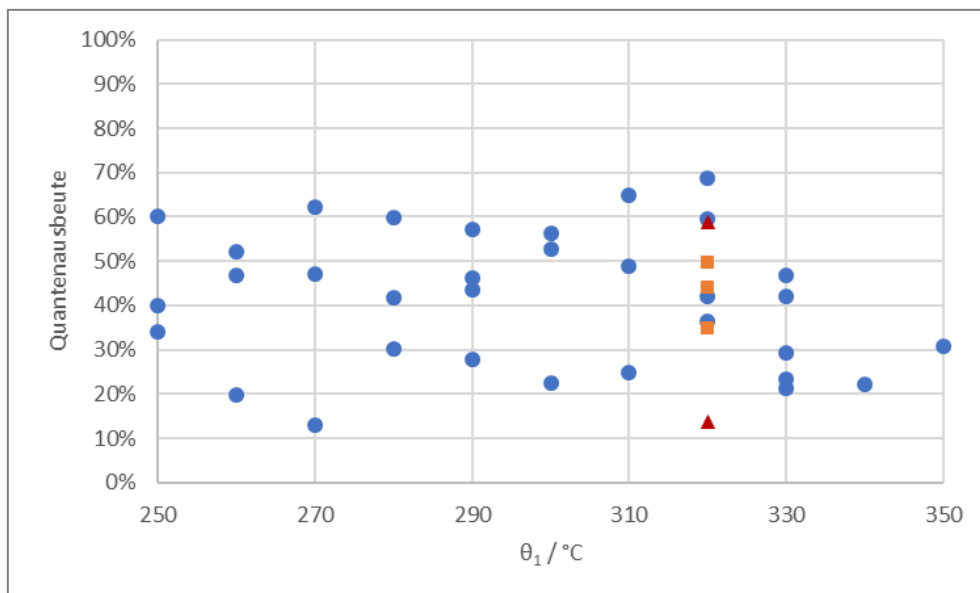


Abbildung 6-117: Zusammenhang der Quantenausbeute von CdSe@ZnS Quantum Dot mit der Reaktionstemperatur im HIMIX Reaktor während der Synthese der CdSe Kerne. Temperatur während des Schalenwachstums: ●)  $\vartheta_2 = 130$  °C; ■)  $\vartheta_2 = 150$  °C; ▲)  $\vartheta_2 = 170$  °C.

Wird statt der Synthesetemperatur der Kerne die Temperatur des Schalenwachstums betrachtet zeigt sich der Verlauf von Abbildung 6-118. Darin sind die Quantenausbeuten von CdSe Kernpartikel dargestellt, die unter gleichen Bedingungen im HIMIX hergestellt wurden, deren Temperatur beim Schalenwachstum sich jedoch unterschied. Für Kerne mit einem ursprünglichen Exzitonpeak bei etwa 574 nm zeigt sich dabei klar eine absteigende Tendenz. Je höher die Temperatur beim

## Cadmiumselenid Quantum Dots

Schalenwachstum, desto geringer die Quantenausbeute. Im starken Kontrast dazu stehen die Ergebnisse für Kerne mit einem ursprünglichen Exzitonpeak von 531 nm. Bei diesen nimmt die Quantenausbeute mit steigender Temperatur zu. Es zeigt sich also, dass kleinere Partikel von einer höheren Temperatur beim Schalenwachstum profitieren, größere Partikel dagegen von einer niedrigeren Temperatur.

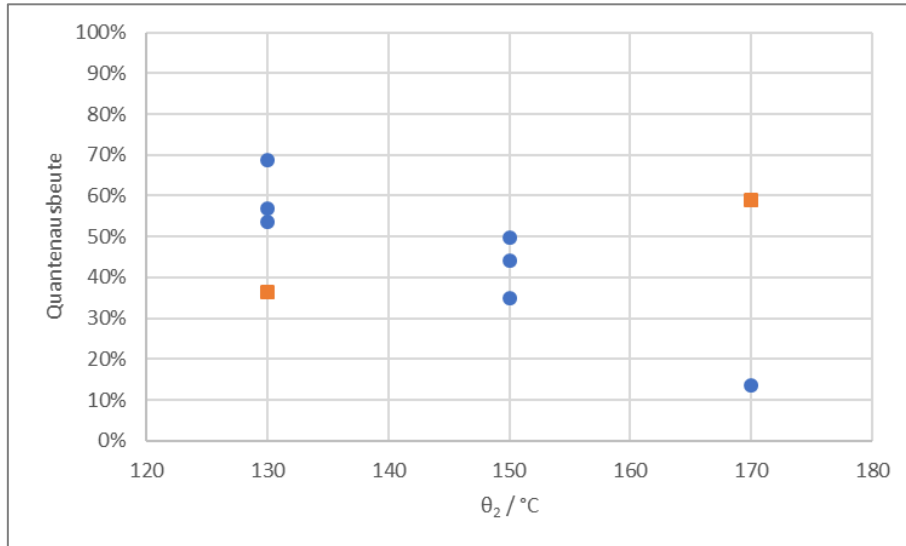


Abbildung 6-118: Zusammenhang der Quantenausbeute von CdSe@ZnS Quantum Dot mit der Reaktionstemperatur im Sandwich Reaktor während des Schalenwachstums. Exzitonwellen der Kerne vor dem Schalenwachstum: ●)  $\lambda_{abs\_CdSe} = 574 \text{ nm}$ ; ■)  $\lambda_{abs\_CdSe} = 531 \text{ nm}$ .

Dieser scheinbare Widerspruch kann damit erklärt werden, dass die Fluoreszenzwellenlänge der CdSe@ZnS auch von den Wachstumsbedingungen der Schale abhängen, wie bereits Abbildung 6-110 angedeutet hat. Dies führt dazu, dass die Partikel mit einem ursprünglichen Exziton von 531 nm mit 130 °C Schalenwachstumstemperatur bei 518 nm fluoreszieren, mit 170 °C bei 550 nm. Es besteht also ein deutlicher Unterschied in der Fluoreszenzwellenlänge. Hierin findet sich auch der Grund für den deutlichen Unterschied der Quantenausbeuten. Bei der Auftragung der Quantenausbeute gegen die Fluoreszenzwellenlänge der CdSe@ZnS Quantum Dots zeigt sich sehr deutlich ein starker Zusammenhang.

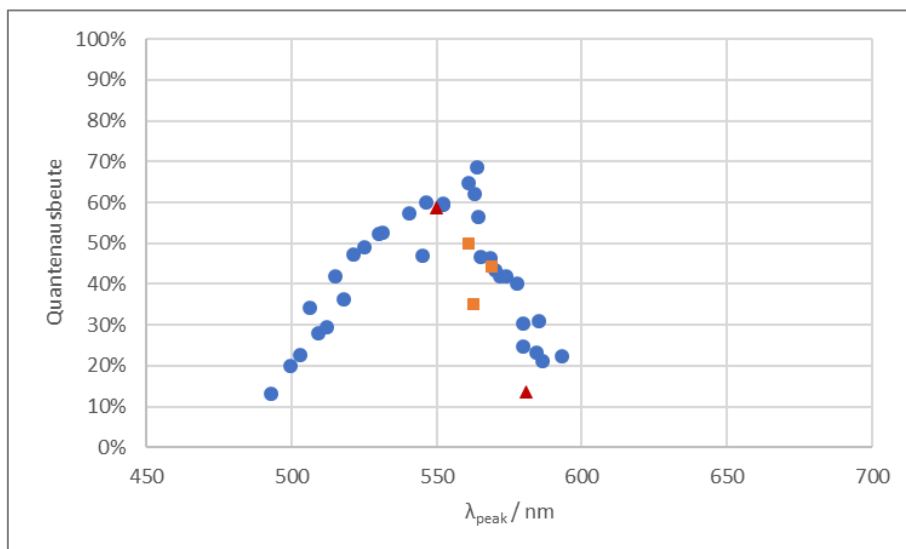


Abbildung 6-119: Zusammenhang der Quantenausbeute mit der Fluoreszenzwellenlänge von CdSe@ZnS Quantum Dots kontinuierlich synthetisiert im HIMIX Reaktor. Temperatur während des Schalenwachstums: ●)  $\vartheta_2 = 130 \text{ °C}$ ; ■)  $\vartheta_2 = 150 \text{ °C}$ ; ▲)  $\vartheta_2 = 170 \text{ °C}$ .

Der Zusammenhang zwischen Fluoreszenzwellenlänge und Quantenausbeute ist dabei nicht stetig, sondern weist ein Maximum auf. Gelblich-Grüne Quantum Dots mit einer Emissionswellenlänge um 550 nm weisen die höchsten Quantenausbeute auf. Rote und Blau Fluoreszenzfarben zeigen deutlich niedrigere Quantenausbeuten. Die Temperatur des Schalenwachstums zeigt sich in dabei nicht direkt als ausschlaggebend für die Quantenausbeute.

Dieser Verlauf stellt sich sehr ähnlich dar, wie bei einer Untersuchung von Mokari et. al. zum Einfluss der ZnS Schalendicke auf die Quantenausbeute. [74] Auch dabei zeigte sich ein dreieckiger Verlauf, dessen Maximum bei etwa 1,5 Monolagen lag. Schalen von nur einer Monolage oder über zwei Monolagen zeigten bei ihnen deutlich niedrigere Quantenausbeuten. Es kann also vermutet werden, dass es auch in dieser Versuchsreihe einen Zusammenhang mit der Schalendicke der ZnS Schale gibt. Da das stöchiometrische Verhältnis zwischen CdSe Kernen und ZnS Präkursor bei den meisten Versuchen konstant gehalten wurde, kann es dazu gekommen sein, dass auf kleinere Partikel eine dickere Schale aufgewachsen ist, während auf größere Partikel nur eine dünne Schicht aufwuchs. Dem steht jedoch entgegen, dass kleinere Kerne bei einer kürzeren Verweilzeit synthetisiert wurden und daher auch die Verweilzeit des Schalenwachstums kürzer ausfällt. Dies führt dazu, dass die Schalendicke aller Kerne vergleichbar dick sein sollte. Außerdem ist anzumerken, dass bereits CdSe Kerne ohne ZnS Schale einen ähnlichen Verlauf der Quantenausbeute aufweisen, wie Watanabe et. al. für eine große Spanne an Größen zeigten. [75] Auch bei ihnen finden sich 550 nm als Spitze der erreichbaren Quantenausbeute wieder. Dies lässt den Schluss zu, dass die Quantenausbeute der CdSe@ZnS stark mit der Quantenausbeute der Kerne zusammenhängt. Durch die ZnS Schale wird die Quantenausbeute zwar maßgeblich verbessert, Unterschied im Kernmaterial können dennoch nicht vollständig ausgeglichen werden.

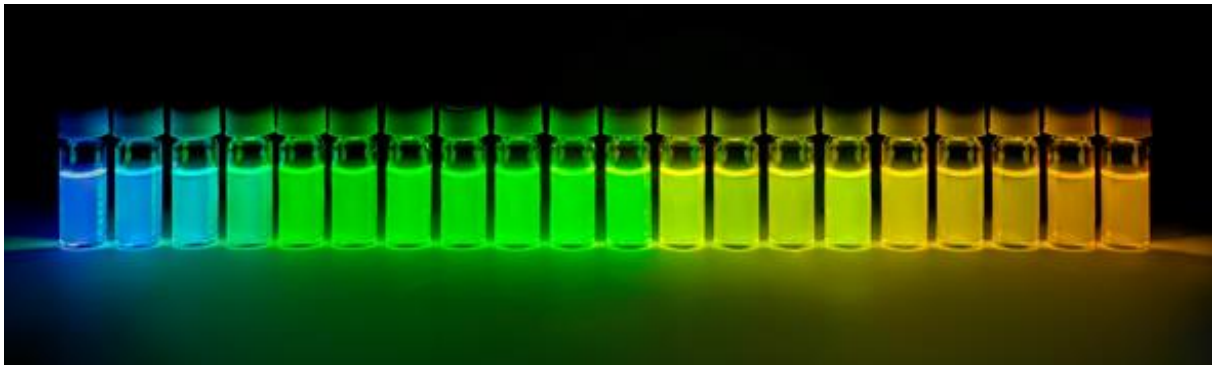


Abbildung 6-120: Ausgewählte CdSe@ZnS Proben aufgereinigt und verdünnt in Toluol angeregt mit UV-Licht.

### 6.4.8.5 Produktionspräzision des kombinierten HIMIX – Sandwichreaktor Anlage

Durch den Aufbau zur kontinuierlichen Synthese von CdSe@ZnS Kern-Schale Quantum Dots konnte somit eine große Bandbreite von Fluoreszenzfarbe mit hoher Quantenausbeute abgedeckt werden. Die Auflösung, mit der die Wunschwellenlänge eingestellt werden kann, ist wie bei der Kernsynthese auch von der Stabilität der Prozessparameter abhängig. In Abbildung 6-121 sind die gemessenen Temperaturen und Flussraten der beiden Reaktor während eines 30-minütigen Laufes bei konstanten Sollwerten aufgetragen. Dabei fällt auf, dass keiner der Parameter sonderlich starke Schwankungen aufweist. Lediglich die Pumpe des ZnS-Präkursor zeigt keine vollständig geraden Verlauf. Dieser Parameter ist ebenfalls der einzige, der eine deutliche Abweichung zum Sollwert zeigt. Mit  $550 \mu\text{l min}^{-1}$  erreicht die Pumpe nur etwa 83% der Sollfördermenge. Bei dieser Pumpe handelt es sich um eine Knauer Modell AZURA P4.1, während die anderen beiden Pumpen zwar ebenfalls von Knauer sind, jedoch das Modell BlueShadow 40P. Der Unterschied in der Performance ist hier deutlich.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

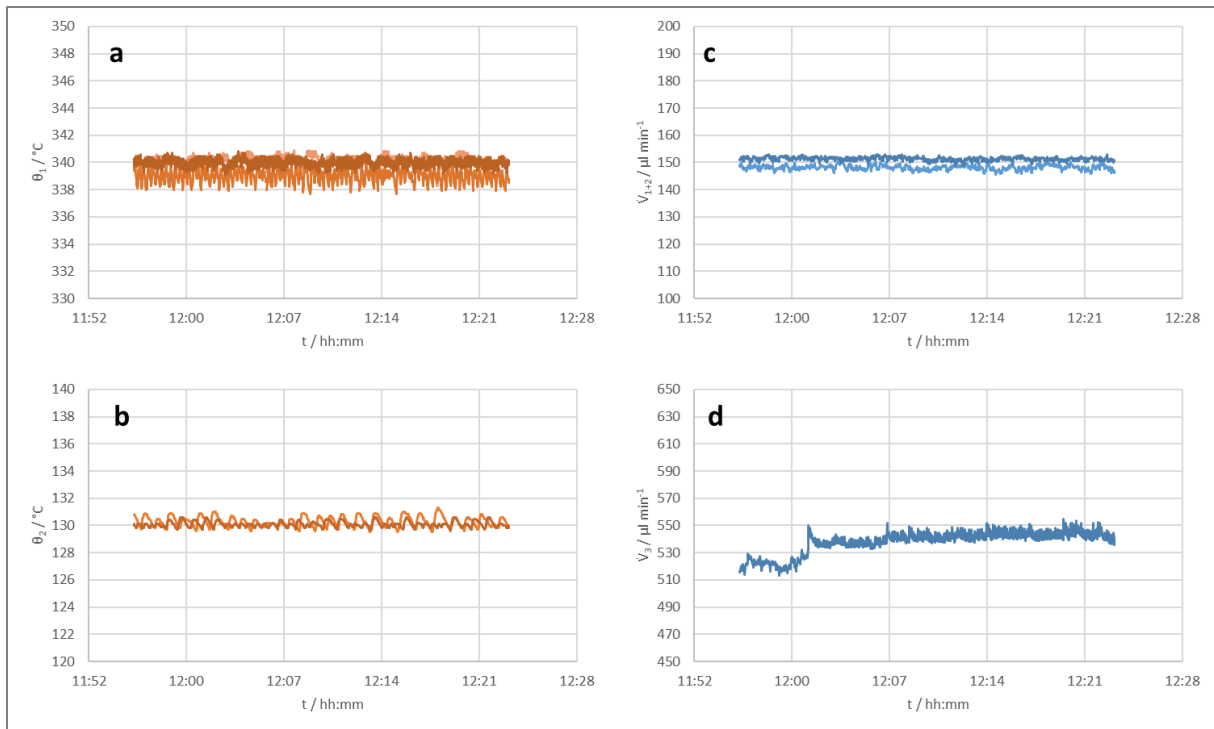


Abbildung 6-121: Stabilität der Prozessparameter der beiden Reaktoren während der Synthese von CdSe@ZnS Quantum Dots. a) Temperatur HIMIX Reaktor – Soll = 340 °C; b) Temperatur Sandwich Reaktor – Soll = 130 °C; c) Flussrate Cd und Se – Soll = 160  $\mu\text{l min}^{-1}$ ; Flussrate ZnS – Soll = 660  $\mu\text{l min}^{-1}$ .

Wird mit den Schwankungen der Prozessparameter die Fluoreszenzwellenlänge nach Modell C berechnet ergeben sich Werte, die kaum voneinander abweichen. Bei der maximalen Temperatur und dem geringsten Volumenstrom ergibt sich eine Emissionswellenlänge von 612,3 nm. Mit der geringsten Temperatur und der höchsten Flussrate ergibt sich eine theoretische Fluoreszenz bei 612,1 nm. Die Schwankung der Parameter erzeugt also gerade einmal eine Abweichung von 0,2 nm über einen Zeitraum von 30 min. Somit ist davon auszugehen, dass eine Wunschwellenlänge mit einer Genauigkeit von etwa 0,2 nm eingestellt werden kann.

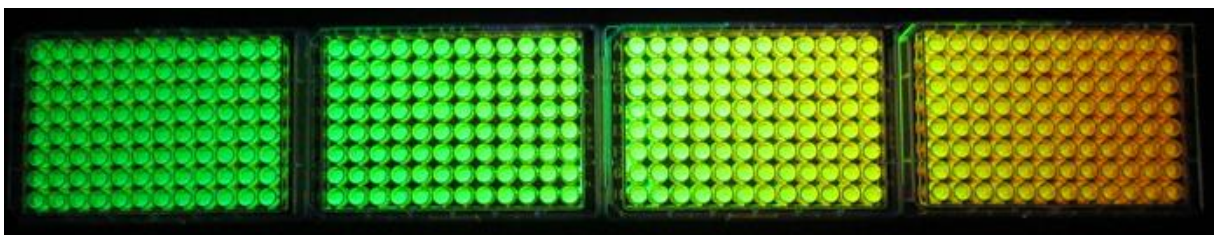


Abbildung 6-122: Array aus 384 CdSe@ZnS Quantum Dot Proben hergestellt mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen bei der Kernsynthese.

Durch die durchgeführten Versuche konnte die Quantenausbeute der hergestellten Quantum Dots deutlich verbessert werden. Zeitgleich erfolgte der Aufbau eines Anlagensystem mit dem Kernsynthese und Schalenwachstum gekoppelt werden können. Dies führt zu einer besseren Zeitausbeute. In der anschließenden Entwicklungsphase wird das System noch um eine vollständige Automatisierung ergänzt.

## Prozessentwicklungsphase 4

*Prozesskontrolle* - *Automatisierung* - *Produktion*

---

### 6.4.9 Prozessregelung zur automatischen Einstellung der optischen Eigenschaften von CdSe@ZnS Quantum Dots

Mit dem Modell des vorigen Kapitels ist es möglich die Prozessparameter für eine Wunschwellenlänge der Emission von CdSe@ZnS Quantum Dots vorzugeben. Auf Grund von Prozessschwankungen und Ungenauigkeiten des Modells ist es jedoch nicht sicher gewährleistet, dass diese auch exakt erreicht wird. Unter Umständen ist eine nachträgliche Veränderung der Prozessparameter notwendig, um das gewünschte Ergebnis nanometergenau zu treffen.

Am ausschlaggebendsten für die Fluoreszenzwellenlänge der Quantum Dots sind die Reaktionstemperatur und Verweilzeit während des CdSe Kernwachstums. Die Reaktionstemperatur im HIMIX Reaktor wird über vier Thermoregler eingestellt, die jeweils an ein Thermoelement und eine zugehörige Heizpatrone angeschlossen sind. Wie für Temperaturregelstrecken üblich, handelt es sich dabei um eine Regelstrecke n-ter Ordnung. Was darin resultiert, dass einige Zeit vergeht, bis sich nach der Änderung der Stellgröße ein neuer Istwert einstellen kann. Da hier vier individuelle Stellen separat einen neuen Sollwert annehmen müssen und die Temperatur sehr träge reagiert, ist sie kaum dazu geeignet um geringe, eventuell schwankende, Abweichungen der Wunschwellenlänge auszugleichen.

Die Verweilzeit hingegen ist direkt abhängig von der Flussrate der beiden Präkursoren. Diese wird vorgegeben über die Pumpfrequenz beider Pumpen Knauer BlueShadow 40P. Dabei werden die beiden Flussraten über ein festes Verhältnis miteinander gekoppelt. Die Durchflussmenge stellt sich als Regelstrecke 0. Ordnung mit Ausgleich dar. Umgehend nach der Veränderung des Sollwertes wird die Pumpfrequenz geändert und der Förderstrom nimmt somit einen neuen Wert an. Die Verweilzeit selbst ändert sich zwar auch in dem Moment, in welchem die Flussrate verändert wird, dies gilt jedoch nur für Äquivalente, welche den Reaktor zu diesem Zeitpunkt betreten. Daher dauert es die Länge einer vollen Verweilzeit, bis sich nach einer Änderung der Flussrate an der optischen Durchflusszelle ein neuer Wert fest einstellt. Dazwischen gibt es eine stetige Änderung der Peakwellenlänge. Die Peakposition stellt sich also als Regelstrecke pseudo-1. Ordnung dar.

Um eine mögliche Abweichung von einer gewünschten Sollwellenlänge auszugleichen, wurde in der LabView Prozessteuerung ein virtueller Regler eingerichtet. Als Sollwert wird die Wellenlänge des Exzitonpeaks nach dem Schalenwachstum im Sandwichreaktor vorgegeben. Mit einer optischen Durchflusszelle wird kontinuierlich das Extinktionsspektrum des Reaktorausgangs gemessen. Mit einem Algorithmus zur Peakerkennung wird im Sekundentakt der Exzitonpeak bestimmt. Dies dient als Istwert für den virtuellen Regler.

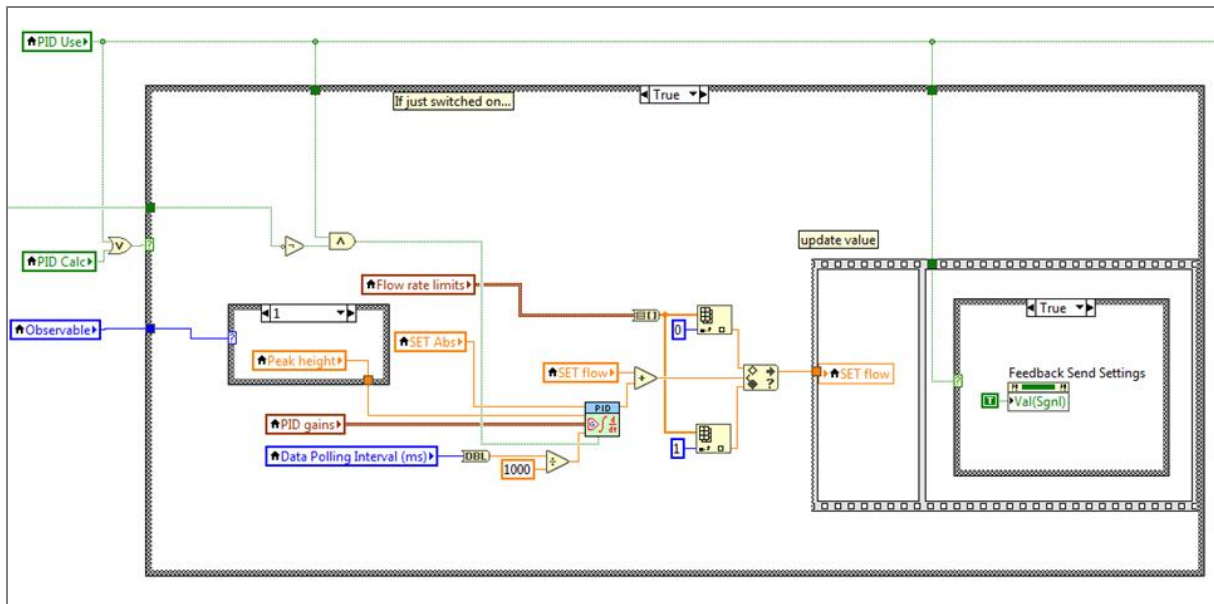


Abbildung 6-123: Aufbau des virtuellen Reglers für die Exzitonposition in LabView.

Der Regler wurde als PI-Regler ausgelegt, auf einen ausgeprägten D-Anteil wird verzichtet. Dies wird damit begründet, dass mit diesem Regler nicht zwangsläufig schnell auf bestimmte Störgrößen reagiert werden soll, vielmehr soll eine Nachjustierung der Prozessparameter stattfinden. Weiterhin ist für die Auslegung des Regelparameter wichtig, dass der Zusammenhang zwischen der Regelgröße, also der Exzitonwellenlänge und der Flussrate als Stellgröße nicht linear ist, sondern sich ein logarithmischer Zusammenhang findet. Bei höheren Flussraten sind also stärkere Eingriffe nötig als bei geringeren. Daher wird für die Ausgabe der neuen Stellgröße nicht nur die Regelabweichung in Betracht gezogen, sondern diese wird auch in Relation zur aktuellen Flussrate gesetzt. Für den virtuellen Regler wurde in LabView das vorhandene PID VI verwendet. Die beiden Regelparameter wurden mit der Faustformel nach Ziegler-Nichols auf  $K_C = 0,007$  und  $T_i = 0,07$  vorgegeben. Die Ausgabe des Reglers wurde anschließend mit der Ist-Flussrate multipliziert.

In einer Testreihe wurde der Regler für mehrere Wellenlängen überprüft. Begonnen wurde mit einer Wunschwellenlänge der Exzitonpeaks von 530 nm. Vor der Aktivierung des Reglers wurden zunächst die vorhergesagten Prozessparameter des Modells C aus dem vorigen Kapitel als Sollwerte vorgegeben. Als Reaktortemperatur für den HIMIX wurden dabei 270 °C eingestellt. Die Flussrate der beiden Pumpen ergab sich mit je  $944 \mu\text{l min}^{-1}$ . Mit diesen Werten wurde eine Exzitonwellenlänge der CdSe@ZnS Quantum Dots von 526 nm erreicht. Dies zeigt, dass die Vorhersage des Modells zwar sehr nahe an der Wunschwellenlänge liegt, es jedoch eine Abweichung von wenigen Nanometern gibt.

In Abbildung 6-124 zeigt sich die Auswirkung der Aktivierung des virtuellen Reglers auf die Flussrate und die Lage des Exzitonpeaks. Sofort nach der Aktivierung beginnt der Regler die Sollflussrate der beiden Pumpen zu erniedrigen, um somit die Verweilzeit zu erhöhen. Die tatsächlich gemessene Flussrate der Mass Flow Controller ändert sich ebenfalls zeitnah. Leider gab es bei der Aufzeichnung der Extinktionsspektren Ausfälle. Während der Durchführung des Experiments wurde die Exzitonposition zwar jede Sekunde bestimmt, es wurden jedoch nicht alle Spektren gespeichert. Dadurch kommt es zu Lücken in der Darstellung in Abbildung 6-124-b. Dennoch ist ersichtlich, dass die Wunschwellenlänge von 530 nm durch die Änderung der Flussrate erreicht wurde.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

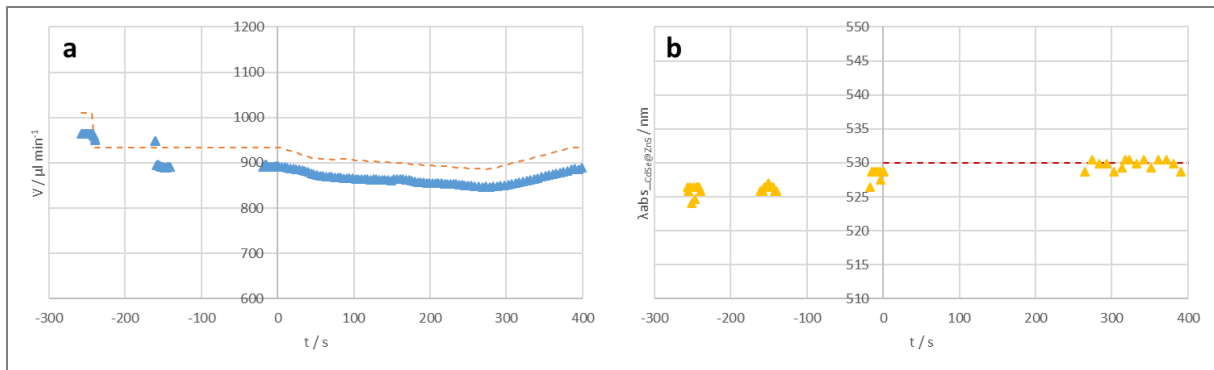


Abbildung 6-124: Veränderung der Prozessparameter nach Aktivierung des virtuellen PI-Reglers für den Exzitonpeak mit einem Sollwert von 530 nm. a) Volumenstrom der beiden Präkursorpumpen; b) Exzitonwellenlänge; --) Sollwert; ▲) Istwert.

Dies kann auch in Abbildung 6-125 nachvollzogen werden. Der Exzitonpeak wandert von anfänglich 526 nm auf 530 nm und verharrt dort. Auch der online gemessene Fluoreszenzpeak liegt mit 551 nm dort, wo die Gleichung aus Kapitel 6.4.8 es vorhersagt.

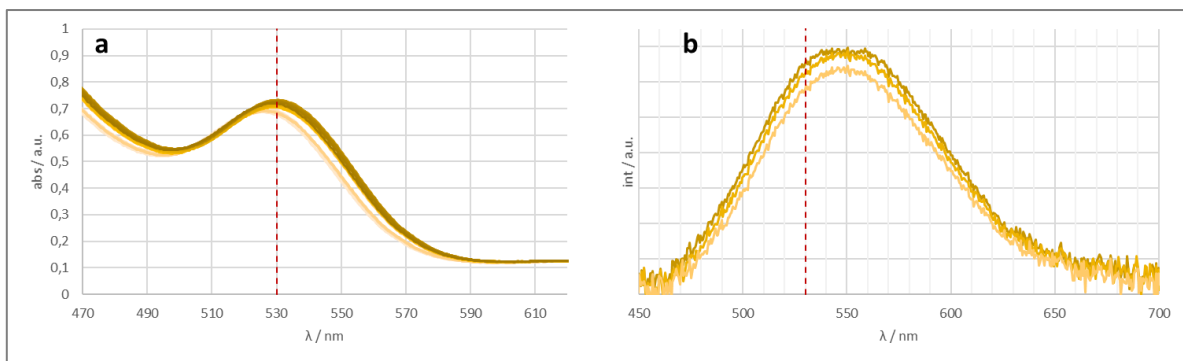


Abbildung 6-125: a) Extinktionsspektren und b) Fluoreszenzspektren während der Regelung des Prozesses durch einen virtuelle PI-Regler mit einem Sollwert von 530 nm. Helle Spektren wurden zeitlich vor dunkleren aufgenommen.

Nach Erreichen des Sollwertes wird ein Exziton mit einer mittleren Wellenlänge von 529,4 nm gemessen. Die Standardabweichung beträgt dabei 1,0 nm mit Maximalwerten von 527,0 nm und 530,5 nm. Die Schwankung nach unten fällt also stärker aus, als Schwankungen über den Sollwert, wodurch die negative Abweichung des Mittelwerts zu erklären ist.

Für eine weitere Untersuchung des virtuellen Reglers wurde der Sollwert des aktiven Reglers um 20 nm auf 510 nm verändert. In Abbildung 6-126-a zeigt sich wieder ein umgehendes Eingreifen des Reglers auf die Sollflussrate. Auch die Lage des Exzitons verändert sich stetig. Es kommt zu einem leichten Überschwingen des Reglers, der sich nachfolgend einpendelt. Dies führt zu einer geringen Unterschreitung der Sollwellenlänge. Der Regler benötigt etwa 6 min bis der neue Sollwert erreicht ist und weitere 4 min bis er stabil eingehalten wird. Danach wird eine mittlere Exzitonwellenlänge von 509,8 nm gemessen, mit einer Standardabweichung von 1,0 nm. Die maximalen Schwankungen ergeben 507,0 nm und 511,7 nm, also wieder eine leicht stärkere Schwankung nach unten.

## Cadmiumselenid Quantum Dots

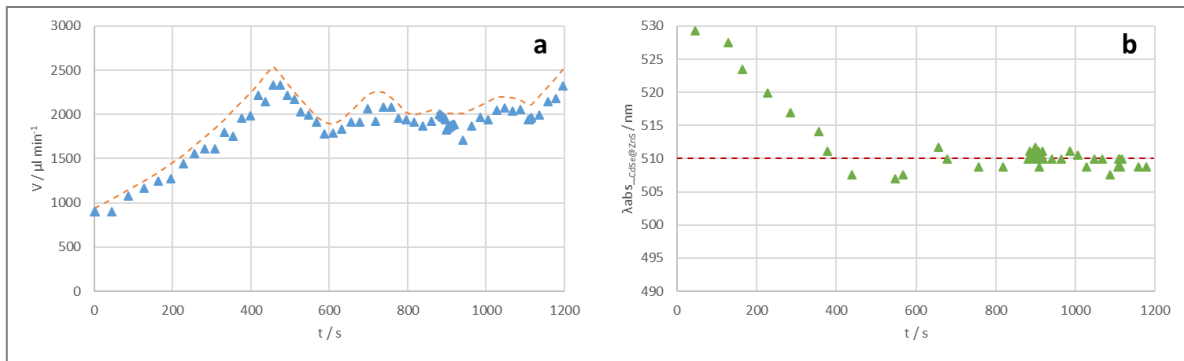


Abbildung 6-126: Veränderung der Prozessparameter nach Aktivierung des virtuellen PI-Reglers für den Exzitonpeak mit einem Sollwert von 510 nm. a) Volumenstrom der beiden Präkursorpumpen; b) Exzitonwellenlänge; ---) Sollwert; ▲) Istwert.

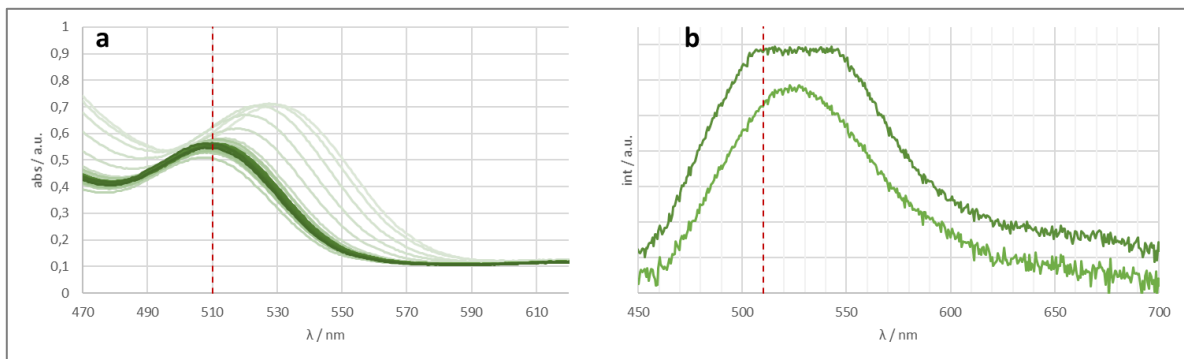


Abbildung 6-127: a) Extinktionsspektren und b) Fluoreszenzspektren während der Regelung des Prozesses durch einen virtuelle PI-Regler mit einem Sollwert von 510 nm. Helle Spektren wurden zeitlich vor dunkleren aufgenommen.

Die beiden Versuche zeigen, dass der virtuelle PI-Regler gut dazu geeignet ist die Verweilzeit im HIMIX Reaktor so einzuregeln, dass eine Wunschwellenlänge erzielt wird. Zum schnellen Annähern an den Wunschwert hat es sich dabei als praktikabler erwiesen zunächst die Parameter aus der Modell C Berechnung einzustellen und nur die letzte Abweichung ausgleichen zu lassen. Werden die Prozessparameter nur über den virtuellen Regler vorgenommen, dauert es deutlich länger, bis der neue Sollwert erreicht wird. Dem könnte entgegengewirkt werden, indem dem Regler ein stärkerer D-Anteil zugefügt wird oder der I-Anteil noch verstärkt wird. Von einer weiteren Verstärkung des proportionalen P-Anteils wird hingegen abgeraten. Schon im jetzigen Zustand schwankt der Istwert um den Sollwert und ein noch stärkerer Proportionalanteil könnte diese Schwankungen noch verstärken.

Mit einer Standardabweichung von 1 nm ist die Schwankung um den Sollwert mit aktiviertem Regler größer als ohne. Mit konstanten Prozessparametern, ohne Eingriffe eines Reglers, konnten in Kapitel 6.4.5 und in Kapitel 6.4.8 Standardabweichungen von 0,2 nm erzielt werden. Das permanente Eingreifen des Reglers führt also zu einer verstärkten Schwankung des Exzitonpeaks. Um dies zu verringern ist eine weitere Optimierung der Regelparameter notwendig.

Insgesamt kann jedoch festgehalten werden, dass der virtuelle Regler den Zweck der gezielten Einstellung einer Wunschwellenlänge sehr gut erfüllt. Um Quantum Dots mit einer solchen Wellenlänge schnell und konstant herzustellen bietet sich jedoch eine Kombination von drei Vorgehensweisen an. Zunächst sollten die Prozessparameter mit Modell C abgeschätzt und vorgegeben werden. Anschließend wird der virtuelle Regler aktiviert, um eine mögliche Abweichung vom Sollwert zu minimieren. Zuletzt wird der Regler wieder deaktiviert, um bei konstanten Prozessbedingungen ein konstanteres Ergebnis zu erzeugen. Vollkommen autark kann der etablierte Prozess daher noch nicht verwendet werden, um Quantum Dots zu erzeugen. Dennoch ist die

aufgebaute Anlage mit Prozesssteuerung in der Lage die optischen Eigenschaften gezielt einzustellen und im Subnanometerbereich einzuhalten.

## 6.5 Fazit und Ausblick

Mit den durchgeführten Versuchen konnte der HIMIX Reaktor für die kontinuierliche Synthese von CdSe Quantum Dots implementiert werden. Dazu wurde zunächst gezeigt, dass der neu entwickelte Mischer SIMM-V4 bei gleichem Versuchsaufbau vergleichbare Ergebnisse erzielt, wie der zuvor verwendete Mischer HPIMM. Sowohl beim Partikeldurchmesser als auch bei der Halbwertsbreite der Emission zeigten sich zwischen den beiden Mischern nur marginale Unterschiede. Dies wurde bei drei unterschiedlichen Verweilzeiten beobachtet. Ein T-Mischer konnte zwar ebenfalls ähnliche Werte erzielen, zeigte jedoch eine geringere Ausbeute bezogen auf das eingesetzte Cadmium. Daher konnte der SIMM-V4 als adäquate Lösung im HIMIX eingesetzt werden.

Der SIMM-V4 Mischer wurde zum direkten Vergleich bei gleicher Verweilzeit und Temperatur im HIMIX Reaktor und in einem Umluftofen betrieben. Bei gleichen Einstellungen wurden im HIMIX dabei geringfügig größere Partikel erzeugt. Der Unterschied wird umso deutlicher, je länger die Verweilzeit im Reaktor ist. Die Halbwertsbreite des Fluoreszenzspektrums zeigte sich im HIMIX Reaktor durchschnittlich etwas breiter als im Ofen. Als mögliche Ursache dafür zeichnet sich die Schwankung des Volumenstroms ab. Für den Vergleichsversuch wurden zwar die gleichen Pumpen und die gleichen Verweilzeiten verwendet, durch unterschiedliche Kapillarlängen in den Reaktoren wurden jedoch unterschiedliche Flussraten eingestellt. Dabei kamen im HIMIX niedrigere Flussraten zum Einsatz. In weiteren Versuchen hat sich gezeigt, dass die verwendeten AZURA P4.1 Pumpen von Knauer bei niedrigen Flussraten stärker schwanken. Dagegen hat sich gezeigt, dass die Temperaturkontrolle im HIMIX Reaktor deutlich exakter möglich ist und mit weniger Abweichungen verbunden ist. Daher ist der HIMIX besser für die gezielte Synthese von Quantum Dots geeignet, als eine Kapillare in einem Umluftofen.

Es wurden verschiedene Faktoren untersucht die einen Einfluss auf die Emission der CdSe Quantum Dots zeigen. In mehreren Versuchen wurde deutlich, dass sowohl die Fluoreszenzintensität als auch die Peakposition von der Messtemperatur abhängen. Bei den beiden untersuchten Proben zeigte sich für die Intensität eine quadratische Abnahme mit steigender Temperatur. Die Peakposition wurde mit zunehmender Temperatur linear zu längeren Wellenlängen verschoben. Dabei besteht zwischen den beiden Phänomenen ein Zusammenhang, der darin begründet ist, dass die Temperaturabhängigkeit der Intensitätsabnahme abhängig ist von der jeweiligen Emissionswellenlänge. Je kurzwelliger die Emissionswellenlänge desto stärker die Abnahme bei einer Temperatursteigerung. Dadurch kommt es dazu, dass bei einer Temperaturerhöhung der Peak, also die Wellenlänge mit der höchsten Intensität, zu längeren Wellenlängen wandert.

Wird die Konzentration während der Messung der Fluoreszenz einer Probe mit einer Emissionswellenlänge von 587 nm variiert, zeigt sich ebenfalls ein Einfluss auf die Intensität und die Peakposition. Mit steigender Konzentration nimmt die Intensität logarithmisch zu. Allerdings nur bis zu einer Konzentration von  $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$ . Ab dieser Konzentration kann eine Abnahme der Intensität beobachtet werden, als Grund hierfür wird eine Eigenabsorption der Probe vermutet. Die Position des Emissionspeaks nimmt in geringem Maße mit steigender Konzentration zu, wobei auch hierbei ab  $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$  ein deutlicher stärkerer Anstieg gemessen wurde. Bei der Untersuchung einer Probe mit kleineren Partikel mit einer Emission von 530 nm konnte diese Anomalität der Intensität nicht

beobachtet werden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass sowohl der Extinktionskoeffizient als auch die Überlappung von Emissions- und Absorbanz für diese Partikel deutlich geringer ausfallen.

Werden die hergestellten CdSe Quantum Dots längere Zeit zum Leuchten angeregt, zeigt sich im Gegensatz zu einem organischen Farbstoff kein Photobleaching. Ganz im Gegenteil nahm die Fluoreszenzintensität während der zweistündigen Anregung noch zu. Es ist also eine hohe Photostabilität der CdSe gegeben.

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss verschiedener Lösemittel in den die Quantum Dots dispergiert wurden. Dabei zeigte sich, dass die Fluoreszenzintensität bei gleicher Konzentration in Hexan und Toluol deutlich höher war als in ODE oder THF. Die Temperaturabhängigkeit stellte sich dabei in allen Lösemitteln etwa gleich dar. Auch die Abhängigkeit von der Konzentration stellt sich in allen Lösemitteln wie weiter oben beschrieben dar.

Werden die CdSe Quantum Dots vor der Messung der optischen Eigenschaften mittels Fällung und Redispersierung aufgereinigt, hat dies sowohl einen Einfluss auf die Intensität als auch auf die Position der Emission. Durch die durchgeführte Aufreinigung gehen in etwa die Hälfte der Partikel verloren, so dass sich die Konzentration halbiert. Daraus resultiert eine Reduktion der Intensität auf etwa 80%. Bei zweimaliger Aufreinigung ist der Verlust doppelt so hoch, die Intensität beträgt nur noch 60% der unaufgereinigten Probe. Mit dem ersten Reinigungsschritt ändert sich ebenfalls die Position der Fluoreszenzpeaks. Dieser wird um etwa 3 nm zu höheren Wellenlängen verschoben. Die weitere Aufreinigung zeigte keine weitere Verschiebung. Die Temperaturabhängigkeit bleibt von der Aufreinigung unbeeinflusst. Nach der Aufarbeitung mittels Fällung sollten die Konzentration und optischen Eigenschaften einer CdSe Probe unbedingt erneut bestimmt werden.

Zu einer Probe, welche zweimal mittels Fällung und Redispersierung aufgereinigt worden war, wurden verschiedene Konzentrationen an Oleylamin dosiert, um den Einfluss dieses Tensids auf das Fluoreszenzspektrum zu prüfen. Dabei zeigte sich entgegen den Erwartungen ein negativer Einfluss auf die Intensität. Diese nimmt um 80% und mehr ab, wenn Oleylamin zu der Probe dosiert wird. Gleichzeitig verschiebt sich der Emissionspeak hin zu kürzeren Wellenlängen und zwar umso weiter, je mehr Oleylamin zugegeben wird. Wegen des drastischen Einflusses auf die Intensität wird jedoch davon abgeraten Oleylamin für die aufgereinigten CdSe dieser Arbeit zu verwenden.

Im Gegensatz dazu zeigte Trioctylphosphin eine positive Wirkung auf die Leuchtintensität der CdSe Quantum Dots. Wobei dieser positive Effekt abhängig ist vom Verhältnis zwischen der Quantum Dot Konzentration und der Konzentration des Tensids. Es wurden verschiedene Konzentrationen aufgereinigter CdSe Kerne mit verschiedenen Mengen an Trioctylphosphin versetzt. Bei allen zeigte sich bei geringer Konzentration zunächst eine Verringerung der Intensität, bei Erhöhung der Konzentration dagegen wieder eine Zunahme. Die Fluoreszenzintensität konnte im Idealfall verdoppelt werden, wobei das beste Verhältnis TOP : QD jeweils zwischen 50.000 und 100.000 lag. Wurden die Quantum Dots vor der Zugabe des Trioctylphosphin nicht aufgereinigt, zeigte sich schon bei niedrigeren Konzentrationen ein durchweg positiver Effekt. Die Quantenausbeute konnte, nur durch die Zugabe des Tensids, um den Faktor 4 von 3% auf 12% gesteigert werden.

Eine wichtige Erkenntnis bei der Untersuchung der verschiedenen Einflussfaktoren Temperatur, Konzentration und Tensidkonzentration war, dass sich kein Einfluss auf die Position des Exzitonpeaks zeigte. Zwar hat die Konzentration einen Einfluss auf die Höhe der Absorbanz und damit auf die Ausprägung und Deutlichkeit des Exzitons, doch die Wellenlänge wird nicht beeinflusst. Somit zeigt es sich als zweckdienlich für online Analysen das Extinktionsspektrum heranzuziehen. Die Fluoreszenz

unterliegt zu vielen Einflussfaktoren und sollte mit den anwendungsspezifischen Bedingungen ermittelt werden.

Durch eine Optimierung der Reglereinstellungen und der Messpositionen konnte die Werthaltigkeit des HIMIX noch weiter verbessert werden. Dadurch wurde es möglich, die Reaktortemperatur mit einer Standardabweichung von unter 0,5 °C zu halten. Daraus resultiert, dass die hergestellte Partikelgröße eine Standardabweichung von 0,006 nm aufweist, was in etwa der Größe einer CdSe Elementarzelle von 4 Atomen entspricht.

Der HIMIX Reaktor wurde bei etwa 70 verschiedenen Parametereinstellungen betrieben, um so die Bandbreite der herstellbaren CdSe Größen zu determinieren. Dabei wurden Reaktionstemperaturen zwischen 180 °C und 300 °C sowie Verweilzeiten zwischen 0,4 s und 122 s vorgegeben. Die Messung des Extinktionsspektrums erfolgt sowohl inline, direkt am Ausgang des Reaktors, als auch offline im verdünnten Zustand. Dabei zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung der beiden Messungen, die inline Messung stellt sich also als belastbare Analysenmethode dar.

Die Betrachtung aller gewonnenen Datenpunkte zeigt, dass längere Verweilzeiten und höhere Temperaturen zu größeren CdSe Kernen führen. Eine Korrelationsanalyse offenbarte eine lineare Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und einen logarithmischen Zusammenhang mit der Verweilzeit. Mit dieser Erkenntnis konnte ein Regressionsmodell für die Vorhersage der Exzitonposition erstellt werden, das sich wie folgt darstellt:

$$\lambda_{\text{absCdSe}} = 142,61 + 0,664 * T_1 + 15,44 * \ln(t_1)$$

Mit einem Bestimmtheitsmaß von 93,6% zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Mit der vorliegenden Bauform des HIMIX Reaktors und den Grenzwerten der Temperatur und der Flussrate lassen sich damit Kerne mit einer Exzitonwellenlänge von 450 nm bis zu 620 nm herstellen.

Für die Fluoreszenzwellenlänge ist gegenüber dem Exzitonpeak in Richtung Rot verschoben (Stokes-Verschiebung). Diese Verschiebung zeigte sich bei den untersuchten Datenpunkte für kleinere Partikel ausgeprägter als für größere Partikel mit einem Exziton längerer Wellenlänge. Insgesamt zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzwellenlänge und der Exzitonwellenlänge. Dieser Zusammenhang lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$\lambda_{\text{peak}} = 104,37 + 0,841 * \lambda_{\text{absCdSe}}$$

Interessant bei der Untersuchung war vor allem auch, dass sich auch bei einer höheren Reaktionstemperatur eine geringere Stokes-Verschiebung abzeichnete. Der Zusammenhang stellt sich als noch markanter dar, als der Zusammenhang mit der Exzitonwellenlänge.

Die Emissionspeaks der hergestellten CdSe Kerne zeigen Halbwertsbreiten von 35 nm bis 65 nm. Dabei zeigt sich kein eindeutiger Zusammenhang der Fluoreszenzwellenlänge mit der Halbwertsbreite. Jedoch zeichnet sich ab, dass höhere Reaktionstemperaturen zu schmalere Spektren führen. Es ist also ratsam die Kernsynthese bei einer möglichst hohen Temperatur durchzuführen und für eine bestimmte Wunschwellenlänge die Flussrate anzupassen. In dieser Arbeit wurde ein Schema vorgelegt, um eine bestimmte Wunschwellenlänge mit dem HIMIX zu erzielen.

Versuchsreihen zur größenselektiven Fällung der CdSe Kerne haben gezeigt, dass die Kerne ab einem Volumenteil von 29% Methanol beginnen auszufallen. Ab einem Volumenanteil von > 45% Methanol bildeten sich jedoch zwei Flüssigphasen, so dass eine klare Trennung des Überstandes nicht mehr

möglich war. Dies ist darin begründet, dass das Reaktionsmedium aus Octadecen und Trioctylphosphin nicht vollständig mit Methanol mischbar ist und Toluol als Lösungsvermittler benötigt wird. Zwischen diesen beiden Volumenverhältnissen konnten 16 Fraktionen als Niederschlag abgetrennt werden. Generell lässt sich dabei beobachten, je höher der Methanolanteil, desto kleiner die niedergeschlagenen Partikel. Wobei dies eher auf den gegenteiligen Rückschluss zurück zu führen ist: je geringer der Methanolanteil, desto größer die Partikel, die nicht niedergeschlagen werden.

Dies wird vor Allem dann deutlich, wenn einer Quantum Dot Mischung nicht nach und nach mehr Methanol zudosiert wird, sondern mehreren Aliquoten der selben Mischung verschiedene Mengen an Methanol zugegeben werden. Dabei zeigt sich, dass sich die optischen Eigenschaften des jeweiligen Niederschlages weniger stark unterscheiden, als die des Überstandes der nicht gefällt wurde.

Es ist also nur schwer möglich zu große Partikel mittels Fällung aus einer Mischung zu entfernen. Zu kleine Partikel können dagegen besser abgetrennt werden. Dies zeigte sich auch in zwei Experimenten in den versucht wurde die Halbwertsbreite des Fluoreszenzspektrums durch gröÑenselektive Fällung zu schmälern. Zwar gelang es die Halbwertsbreite um einige Nanometer zu schmälern, jedoch wurde dabei die Peakposition verschoben, also die Leuchtfarbe verändert. Es gelang nicht große und kleine Partikel in gleichem Maße abzutrennen, um die ursprüngliche Wellenlänge beizubehalten. Die Fällung zeigt sich in dieser Arbeit als geeignete Methode um die Quantum Dots vom Reaktionsmedium aufzureinigen, die gezielte Größenselektierung gelang damit nicht.

Um die Quantenausbeute der CdSe Quantum Dots noch weiter zu verbessern und um das CIE-Spektrum der sichtbaren Farben mit diesen noch besser abdecken zu können, wurden sie mit einer Zinksulfid Schale versehen. Versuche im Kolben wurden sowohl mit Diethylzink und Hexamethyldisilathian als auch mit dem Single Source Precursor Zinkdiethyldithiocarbamat durchgeführt. Mit beiden Methoden konnte die Quantenausbeute erheblich gesteigert werden.

Bei der Verwendung von Diethylzink und Hexamethyldisilathian als ZnS Quelle verschob sich der Emissionspeak der Quantum Dots um 15 nm zu längeren Wellenlängen, gegenüber den CdSe Kernen. Gleichzeitig wurde die Quantenausbeute von 4% auf 17,8% gesteigert. Wurde der Probe vor der Messung noch Ölsäure, Oleylamin oder Triphosphin als Tensid zugegeben konnte die Quantenausbeute noch weiter auf 28%, 47% und 49% gesteigert werden.

Wurde Zinkdiethyldithiocarbamat als Zink und Schwefel Quelle verwendet konnte ebenfalls eine Verschiebung des Emissionspeaks beobachtet werden. Die Richtung und Stärke dieser Verschiebung waren dabei abhängig von der Reaktionszeit und davon, ob die Partikel vor dem Schalenwachstum aufgereinigt wurden. Bei aufgereinigten Proben führten kurze Verweilzeiten zu einer Blauverschiebung bis etwa 5 nm. Bei längeren Verweilzeiten zeigte sich dann hingegen eine Rotverschiebung gegenüber der ursprünglichen Position von 5 nm – 10 nm. Wurden die CdSe Kerne vor dem Schalenwachstum nicht aufgereinigt zeigte sich ebenfalls zunächst eine solche Blauverschiebung gefolgt vom zurückwandern des Peaks. Bei noch längeren Verweilzeiten begann jedoch erneut eine Blauverschiebung des Emissionspeaks. Dies wird mit der Bildung von CdS und ZnSe mit erklärt, welches sich durch Reste von Cd und Se aus dem Synthesemediums der Kerne bilden kann.

Auch durch den Single Source Precursor konnte die Quantenausbeute erheblich gesteigert werden. Von 4% der Kerne auf über 50%. Aufgetragen über die Reaktionszeit zeigte sich dabei ein Maximum, nach welchem die Quantenausbeute wieder abnimmt. Dies ist besonders markant bei den Kernen, die vor dem Schalenwachstum nicht aufgereinigt wurden. Die durchschnittlich höchsten Quantenausbeuten wurden in den Batch Experimenten mit einer Wachstumstemperatur von 130 °C

und einem Präkursorgehalt für 5 Monolagen erzielt. Höhere Konzentrationen des Single Source Precursors oder höhere Reaktionstemperaturen führten zu etwas schlechteren Quantenausbeuten.

Die Halbwertsbreite der Emissionspeaks verhielt sich ähnlich wie die Position der Peaks. Während der ersten Minute des Schalenwachstums konnte bei allen Versuchen zunächst eine Verkleinerung der Halbwertsbreite beobachtet werden. Im weiteren Verlauf der Experimente wurden die Peaks dann hingegen wieder breiter. Von ursprünglich etwa 40 nm erhöhte sich die Halbwertsbreite nach 20 min auf etwa 55 nm, nach 60 min auf 60 nm.

Der Vergleich der beiden Quellen für ZnS zeigt, dass die Ergebnisse sehr vergleichbar sind. Mit beiden Methoden konnte die Quantenausbeute erheblich gesteigert werden, dies ging jedoch jeweils einher mit einer Rotverschiebung des Fluoreszenzpeaks und einer Verbreiterung des Spektrums. Dennoch zeigte der Single Source Precursor einige Vorteile. Die Steigerung der Quantenausbeute fiel bereits ohne die Zugabe weiterer Tenside höher aus. Gleichzeitig blieb die Verschiebung des Peaks etwas geringer. Auch auf technologischer Seite zeigen sich Vorteile. So konnte das Kernwachstum bei einer niedrigeren Reaktionstemperatur durchgeführt werden. Dies ist nicht nur energiesparender, sondern verringert auch ein Weiterwachsen der Kerne. Auch ist die Handhabung von Diethylzink nicht ungefährlich, da sich dieses an Luftsauerstoff entzünden kann und somit eine deutliche Gefahrenquelle darstellt. Für die weiteren Versuche zum kontinuierlichen Schalenwachstum wurde daher ausschließlich Zinkdiethyldithiocarbamat als ZnS Quelle verwendet.

Um das Schalenwachstum aus dem Kolben in ein kontinuierliches Verfahren zu übertragen, wurden zunächst zwei Sorten CdSe Kerne bei Raumtemperatur mit einer entsprechenden Menge Präkursor in einem Vorlagegefäß gemischt und anschließend bei 130 °C und 150 °C und verschiedenen Verweilzeiten durch einen Kapillarreaktor (genannt Sandwichreaktor) gefördert. Wieder zeigte sich eine deutliche Steigerung der Quantenausbeute um einen Faktor zwei bis vier. Es wurde auch beim kontinuierlichen Schalenwachstum bestätigt, dass bei gleicher Verweilzeit eine Reaktionstemperatur von 130 °C zu durchschnittlich höheren Quantenausbeuten führt, als eine Temperatur von 150 °C.

Im Gegensatz zu den Batchversuchen wurde keine Blauverschiebung des Emissionspeaks beobachtet, auch nicht bei sehr kurzen Verweilzeiten. Eine Rotverschiebung wurde dagegen deutlich. Je länger die Verweilzeit, desto stärker wurde der Peak zu langen Wellenlängen verschoben, dies zeigte sich bei 150 °C steiler als bei 130 °C. Es zeigte sich also, dass Zinkdiethyldithiocarbamat sehr gut für die Verwendung als ZnS Quelle bei einem kontinuierlichen Schalenwachstum geeignet ist. Eine Reaktionstemperatur von 130 °C stellte sich dabei als besser geeignet dar, als höhere Temperaturen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das kontinuierliche Schalenwachstum an die kontinuierliche Synthese von CdSe Kernen im HIMIX gekoppelt. Es wurden drei Verweilzeiten durch den HIMIX bei je 9 Temperaturen zwischen 230 °C und 310 °C getestet. Die erzeugten Proben zeigten durchweg Quantenausbeuten > 48% und Halbwertsbreiten < 50 nm. Wobei erneut deutlich wurde, dass höhere Temperaturen bei der Kernsynthese zu niedrigeren Halbwertsbreiten führen. Ebenfalls sehr deutlich wurde bei diesen Versuchen die starke Abweichung der erzeugten Emissionswellenlängen gegenüber den Wellenlängen, die durch das Modell für die Synthese von CdSe Quantum Dots vorhergesagt wurden. Dabei zeigte ein Großteil der erzeugten Proben eine Blauverschiebung gegenüber der vorhergesagten Fluoreszenz des Modells, doch einige Punkte zeigten auch eine Rotverschiebung. Besonders auffällig wurde, dass sich die Peakposition deutlich schwächer temperaturabhängig zeigte, als dies bei den reinen Kernen der Fall war. Bei der längsten Verweilzeit zeigte sich sogar ein gegenläufiger Trend von kürzeren Emissionswellenlängen bei längerer Verweilzeit. Die Experimente

zeigten somit, dass die Kombination von kontinuierlicher Kern und Schale Synthese nicht einfach als Summe der beiden Einzelverfahren betrachtet werden kann. Vielmehr ist der Einfluss der Schalenwachstumsprozess auf das Ergebnis abhängig von den Bedingungen beim Kernwachstum. Daher ist es notwendig die Kern-Schale-Synthese als Kompletprozess zu betrachten und zu untersuchen.

Um die herstellbare Bandbreite der CdSe@ZnS Quantum Dots quantifizieren zu können, welche mit dem Gesamtprozess aus HIMIX und Sandwichreaktor möglich ist, wurde ein weiteres Screening der Prozessparameter vorgenommen. Verändert wurde dabei hauptsächlich die Reaktortemperatur bei der Kernsynthese im HIMIX und die Verweilzeit durch die beiden Reaktoren. Die Extinktionsspektren der Kerne und der Kern-Schale Partikel wurden inline aufgenommen, letztere wurden zusätzlich auch offline analysiert.

Die Analyse der CdSe Kerne zeigte keine ausgeprägte Abweichung zu dem zuvor aufgesetzten Modell des Exzitonpeaks. Wobei einzelne Punkte durchaus Abweichungen von > 20 nm zeigten. Insgesamt konnte jedoch keine durchgängige Abweichung nach oben oder unten beobachtet werden. Auch zeigte sich kein vermehrtes Abweichen bei hohen oder niedrigen Wellenlängen. Das Modell kann also als valide angesehen werden.

Der Vergleich der inline Spektren der CdSe Kerne und der CdSe@ZnS Kern-Schale Quantum Dots zeigte eine Blauverschiebung des Exzitonpeaks bei allen Versuchen. Diese Verschiebung liegt im Mittel bei 26 nm hin zu kürzeren Wellenlängen. Es zeigt sich dabei kein stetiger Zusammenhang mit einem der Prozessparameter. Jedoch offenbart sich bei näherer Betrachtung, dass die Abweichung bei längerer Verweilzeit im Schalenwachstumsreaktor auf 25 nm zustrebt. Diese Annäherung stellt sich dabei als Schwingung dar, die Verschiebung des Exzitonpeaks pendelt sich also auf einen Endwert ein. Dies kann mit dem sukzessiven Aufwachsen der ZnS Schale erklärt werden. Hier kann vermutet werden, dass die genaue Lage des Exziton von der Vollständigkeit einer Monolage abhängig ist.

Drei Modelle wurden getestet um die Lage des Exzitonpeaks der CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit der Prozessparameter vorherzusagen. Modell A nutze das Modell der CdSe Kerne und ergänzte dies durch einen Schwingungsterm für das Schalenwachstum. Modell B nutzte ebenfalls das Modell für die CdSe Kerne berechnete die Abweichung für die ZnS Schale jedoch als linearen Versatz. Für Modell C wurde das ursprüngliche Modell neu aufgesetzt, wobei von einem festen Verhältnis der Verweilzeiten in den beiden Reaktoren ausgegangen werden muss. Die Vorhersagen der drei Modelle wurden sowohl mit den Ergebnissen aus dem Screening verglichen als auch mit Ergebnissen voriger Versuche die nicht zur Erstellung der Modelle genutzt wurden. In beiden Fällen zeigte sich Modell C am zutreffendsten. Die mittlere Abweichung der Vorhersage vom Ergebnis beträgt für beide Tests < 10 nm. Der Ansatz von Modell C gestaltet sich wieder als lineare Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und logarithmischer Zusammenhang mit der Verweilzeit. Wegen der konstanten Temperatur während des Schalenwachstums und dem festen Verhältnis zwischen  $t_2$  und  $t_1$  werden hierfür nur die Parameter des HIMIX Reaktors genutzt:

$$\lambda_{\text{absCdSe@ZnS}} = 327,59 + 0,31 * T_1 + 15,68 * \ln(t_1)$$

Mit Hilfe des Modells lässt sich gut abschätzen welche Bandbreite an Fluoreszenzfarben mit dem Prozess synthetisiert werden können. In der gegebenen Bauform lassen sich Emissionswellenlängen von 484 nm bis zu 646 nm verwirklichen. Versuche zur Prozessstabilität zeigten, dass alle Sollparameter in einem engen Band stabil gehalten werden können. Damit lassen sich Partikel mit einer Schwankung der Peakwellenlänge von 0,2 nm herstellen.

Anders als bei den CdSe Kernen zeigt sich zwischen dem Fluoreszenzpeak und dem Exzitonpeak kein linearer Zusammenhang, sondern ein quadratischer. Hervorzuheben ist dabei auch, dass die Stokes-Verschiebung im Gegensatz zu den CdSe Kernen mit zunehmender Partikelgröße größer wird.

$$\lambda_{peak} = 0,0038 * \lambda_{abs_{CdSe@ZnS}}^2 - 2,779 * \lambda_{abs_{CdSe@ZnS}} + 962,24$$

Die Halbwertsbreite der Emissionspeaks liegt zwischen 30 nm und 60 nm. wobei sich zeigt, dass die Breite mit höherer Wellenlänge zunimmt. Daneben ist auch wieder ersichtlich, dass die Halbwertsbreite einer Emissionswellenlänge schmaler wird, wenn die Reaktionstemperatur der Kernsynthese höher war. Die Temperatur während des Schalenwachstums hat hingegen keinen Einfluss.

Die Quantenausbeute der hergestellten CdSe@ZnS Quantum Dots liegt ohne Aufarbeitung nach der Synthese zwischen 13% und 69%. Anders als bei der Halbwertsbreite zeigt sich kein erkennbarer Zusammenhang mit der Reaktionstemperatur der Kerne oder der Verweilzeit. Jedoch zeigt sich ein Zusammenhang der Quantenausbeute mit der Emissionswellenlänge. Dabei handelt es sich nicht um einen stetigen Zusammenhang, sondern um eine Parabel mit einem Maximum bei etwa 550 nm.

Um eine Wunschwellenlänge mit dem entwickelten Prozess möglichst genau einstellen zu können, wurde ein virtueller PI-Regler etabliert. Dieser greift auf die automatische Peakerkennung der inline Extinktionsspektren zurück und vergleicht diese sekundenweise mit einem Sollwert. Die Regelparameter wurden dabei mit  $K_C = 0,007$  und  $T_I = 0,07$  erprobt. Der Regler war in der Lage einen Sollwert anzupassen und mit einer Standardabweichung von 1 nm zu halten. Um einen Sollwertsprung von 20 nm auszugleichen wurden etwa 6 min benötigt.

Am praktikabelsten stellt es sich nach der Entwicklung des Prozess dar, eine Wunschwellenlänge zunächst über eine Parametervorgabe aus Modell C annähern zu lassen. Eine Restabweichung kann mit dem virtuellen Regler ausgeglichen werden. Im aktuellen Zustand sollte dann jedoch wieder in den manuellen Betrieb umgeschaltet werden, da hierbei die Prozessparameter stabiler laufen und somit das Prozessergebnis konstanter bleibt.

Insgesamt ist es mit dem Gesamtprozess nach der Entwicklung und Optimierung möglich CdSe Quantum Dots einer Wunschwellenlänge über einen breiten Bereich des sichtbaren Spektrums zu erzeugen. Die Quantenausbeute konnte durch das Aufwachsen einer ZnS Schale verbessert werden und die Emission der hergestellten Partikel ist in der Lage den Farbraum des NTSC-RGB Dreiecks noch zu erweitern.

### **Ausblick**

Die Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses zur Synthese von CdSe Quantum Dots in dieser Arbeit hat noch einige Punkte aufgezeigt, an denen zukünftige Arbeiten anknüpfen können. Dies beinhaltet weitere Forschung in Bezug auf die Zusammenhänge der optischen Eigenschaften der Partikel, eine chemische Weiterentwicklung sowie technische und prozessleittechnische Verbesserungen.

Eines der Kriterien auf welches in dieser Arbeit eingegangen wurde, ist die Halbwertsbreite der Emissionsspektren. Ein möglichst engbandiges Spektrum zeigt eine hohe Farbuniformität der Emission. Dies ermöglicht zum einen ein gutes Unterscheiden von einzelnen Partikelsorten und sorgt andererseits dafür, dass das Spektrum nahe an die Grenzen des CIE-Farbraumes rückt. Dadurch werden also noch schärfere Farben möglich. In dieser Arbeit wurde versucht die Halbwertsbreite durch einen kontinuierlichen Prozess mit stabilen Prozessparametern zu schmälern. Dies gelang in gewissen

Grenzen. Es konnte mehrfach gezeigt werden, dass hohe Kernbildungstemperaturen zu engeren Spektren führen und Werte von 30 nm konnten erreicht werden. Um noch engere Spektren zu erzeugen ist eine weitere Optimierung notwendig. Da sich von prozesstechnischer Seite hier eine Grenze erreicht wurde, ist eine Verbesserung der chemischen Synthese denkbar. Hierfür wurden während dieser Arbeit keine Untersuchungen unternommen.

Ein weiteres Feld für Optimierungen bietet das Schalenwachstum der ZnS Schale. Der Einfluss der Schalendicke und der Wachstumsbedingungen wurde in dieser Arbeit nur rudimentär untersucht. Es hat sich abgezeichnet, dass die Lage des Exzitonpeaks der Quantum Dots von der Schalendicke abhängt und dass sich hier periodische Veränderungen zeigen. Dies lässt Vermutungen zu, dass es bestimmte Strukturen während des Schalenwachstums gibt, die andere Eigenschaften zeigen als andere. Dies ist ein interessanter Anknüpfungspunkt für weitere Forschung, vor allem da mit dem etablierten Prozess ein probates Mittel zur Untersuchung verschiedener Zusammensetzungen zur Verfügung steht.

Ebenfalls wurde in dieser Arbeit nur der Syntheseprozess entwickelt. Das Down-Stream-Processing wurde zwar auf seinen Einfluss auf die optischen Eigenschaften hin untersucht, jedoch nicht optimiert. Hier ist vor allem interessant zu eruieren, ob es möglich ist den Verlust bei der Fällung noch weiter zu minimieren und gleichzeitig Lösemittel einzusparen. Auch ein kontinuierlicher Ansatz wäre erstrebenswert, um eine Kopplung mit dem Syntheseprozess zu vereinfachen. Als Alternativen zur Fällung kann hier die Größenausschlusschromatographie herangezogen werden. Erste Versuche dazu zeigten bereits Erfolge. [76]

Neben der Aufreinigung sind auch das Verarbeitungsmedium und die Weiterverarbeitung der Quantum Dots ein Feld, welches noch viele Möglichkeiten zur weiteren Entwicklung bietet. So wurde nicht getestet, ob die Zugabe von Additiven, wie weiteren Tensid, die Quantenausbeute der CdSe@ZnS Partikel noch weiter erhöhen kann. Auch der Transfer in andere Medien ermöglicht weitere interessante Anwendungen.

Auf technologischer Seite hat sich gezeigt, dass die Fluktuation und Werthaltigkeit der Pumpen einen kritischen Faktor darstellt. An dieser Stelle besteht daher weiteres Optimierungspotenzial. Es gilt zu testen, ob durch einen anderen Pumpentyp oder die Regelung der Pumpenflussrate über Massendurchflussmesser die Prozessstabilität noch weiter erhöht werden kann. Auch gilt es zu untersuchen wie der Einfluss des Mischers zwischen Kernsynthese und Schalenwachstum ist und ob sich durch eine bessere Mischung noch reproduzierbarere Ergebnisse erzielen lassen.

Die Prozessleittechnik bietet vor allem bezüglich des virtuellen Reglers noch Optimierungspotenzial. In der entwickelten Version ist dieser zwar in der Lage einen Sollwert anzupeilen und ihn einzuregulieren, jedoch zeigte sich die Werthaltigkeit dabei geringer, als durch einen statischen Betrieb. Hier sollte noch eine weitere Optimierung der Regelparameter stattfinden. Auch gilt es die automatisierte Peakerkennung noch weiter zu verbessern, um auch schwach ausgeprägte Peaks und Schultern besser detektieren zu können.

Abseits vom entwickelten Prozess für CdSe@ZnS Quantum ist ein weiterer Aspekt für zukünftige Forschung, die Nutzung der entwickelten Anlage für andere Materialsysteme. Dabei kann die Erweiterung des zugänglichen Spektrums durch CdS oder ZnSe ins Auge gefasst werden. Doch auch cadmiumfreie Quantum Dot Systeme wie InP oder CIS sind eine mögliche Alternative. Die entwickelte Anlage bietet eine sehr gute Grundlage für die Forschung an diesen Materialien.

## 6.6 Verzeichnisse Kapitel 6

### 6.6.1 Abbildungen 6

Abbildung 6-1: Schematische Darstellung der energetischen Verteilung im Bändermodell eines Halbleiters in Abhängigkeit der Teilchenzahl. ....	209
Abbildung 6-2: Zugängliche Emissionswellenlänge für Quantum Dots verschiedener Halbleitermaterialien. [3] .....	211
Abbildung 6-3: CIE-Normfarbtafel mit eingezeichnetem Gamut des NTSC-RGB-Farbraums. ....	212
Abbildung 6-4: Schematische Darstellung der möglichen Verfahren zur Synthese von Quantum Dots im Batch. a) Heat-Up; b) Hot-Injection; c) Mixed Hot-Injection.....	213
Abbildung 6-5: Struktur einiger Tenside die zur Stabilisation während der Quantum Dot Synthese eingesetzt werden. ....	214
Abbildung 6-6: a) Übersicht über die Lage der Bandlücke verschiedener Halbleitermaterialien; b) die vier möglichen Typen der Verhältnisse der Bandlücken von Kern-Schale-Strukturen. [2].....	215
Abbildung 6-7: Konzeptzeichnung und Umsetzung des HIMIX-Reaktors des Fraunhofer IMM. T1) Vorheizzone Präkursor 1; T2) Vorheizzone Präkursor 2; T3) Nukleationszone; T4) Wachstumszone; X) statischer Mikromischer.....	218
Abbildung 6-8: Konzeptzeichnung und Nahaufnahme des SIMM-V4 Mikromischers des Fraunhofer IMM.....	218
Abbildung 6-9: Schema des HIMIX. a) Isolationsplatte aus Vermiculit; b) Aluminiumabdeckung; c) Aluminiumplatte mit Einkerbung für den Einsatz einer 1/16" Kapillare; d) Isolationsplatte aus Vermiculit. ....	220
Abbildung 6-10: Schema eines Sandwichreaktors. a) Isolationsplatte aus Vermiculit; b) Aluminiumplatte mit Einkerbung für den Einsatz einer 1/16" Kapillare; c) Isolationsplatte aus Vermiculit. ....	221
Abbildung 6-11: Typischer Aufbau zur Charakterisierung des HIMIX Reaktors bei der Synthese von CdSe Quantum Dots. ....	225
Abbildung 6-12: Typischer Aufbau zur Charakterisierung des CdSe@ZnS Prozess im HIMIX mit nachgeschaltetem Sandwichreaktor. ....	228
Abbildung 6-13: Partikelgröße von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit; kontinuierlich hergestellt mit drei unterschiedlichen Mischern. ....	229
Abbildung 6-14: Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots; kontinuierlich hergestellt mit drei unterschiedlichen Mischern bei je drei Verweilzeiten in einem Ofen. Blau) SIMM-V4; Orange) T-Mischer; Grün) HPIMM; Verweilzeit: —) 63 s; --) 31 s; - -) 19 s. ....	230
Abbildung 6-15: Halbwertsbreite der Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit; kontinuierlich hergestellt mit drei unterschiedlichen Mischern in einem Ofen.....	231
Abbildung 6-16: Ausbeute an Cadmium während der Synthese von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit, kontinuierlich hergestellt mit drei unterschiedlichen Mischern. ....	231

Abbildung 6-17: Partikelgröße von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit, kontinuierlich hergestellt in zwei unterschiedlichen Reaktoren bei zwei Temperaturen. ....	232
Abbildung 6-18: : Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots; kontinuierlich hergestellt mit zwei unterschiedlichen Reaktoren bei je drei Verweilzeiten. Blau + Orange) Ofen; Grün) HIMIX; Verweilzeit: —) 63 s; - -) 31 s; - -) 19 s. ....	233
Abbildung 6-19: Halbwertsbreite der Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit; kontinuierlich hergestellt mit zwei unterschiedlichen Reaktoren bei zwei Temperaturen. ....	233
Abbildung 6-20: Position des Fluoreszenzpeaks und Halbwertsbreite von einigen CdSe Quantum Dot Proben hergestellt im HIMIX Reaktor. Blau) Probenvolumen in ml-Größenordnung; Orange) Probenvolumen ein Tropfen; ‡)Halbwertsbreite. ....	234
Abbildung 6-21: Temperaturverlauf in Ofen und HIMIX, an je zwei Stellen innerhalb des Reaktors bei einer Solltemperatur von 300 °C. ....	235
Abbildung 6-22: Fluoreszenzspektren zweier CdSe Quantum Dot Proben bei unterschiedlichen Temperaturen. ....	236
Abbildung 6-23: Peakposition und -intensität zweier CdSe Quantum Dot Proben in Abhängigkeit der Temperatur. ....	237
Abbildung 6-24: Fluoreszenzintensität von sechs Wellenlängen einer CdSe Quantum Dot Probe in Abhängigkeit der kontinuierlich veränderten Messtemperatur. ....	238
Abbildung 6-25: Fluoreszenzintensität von sechs Wellenlängen einer CdSe Quantum Dot Probe in Abhängigkeit der Messtemperatur. ....	238
Abbildung 6-26: Fluoreszenzspektren zweier CdSe Quantum Dot Proben bei unterschiedlichen Konzentrationen. ....	240
Abbildung 6-27: Peakposition und -intensität zweier CdSe Quantum Dot Proben in Abhängigkeit der Konzentration während der Messung. ....	240
Abbildung 6-28: Extinktions- und Emissionsspektrum zweier CdSe Quantum Dot Proben. ....	241
Abbildung 6-29: Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots und Fluorescein. ....	242
Abbildung 6-30: Fluoreszenzintensität von CdSe Quantum Dots und Fluorescein am jeweiligen Emissionspeak während der Langzeitbestrahlung mit blauem Anregungslicht. ....	242
Abbildung 6-31: Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots mit einer Konzentration von 0,7 µmol l <sup>-1</sup> in verschiedenen Lösemitteln. ....	243
Abbildung 6-32: Temperatureinfluss auf die Position des Fluoreszenzpeaks einer CdSe Quantum Dot Probe in verschiedenen Lösemitteln. ....	244
Abbildung 6-33: Konzentrationseinfluss auf die Position des Fluoreszenzpeaks einer CdSe Quantum Dot Probe in verschiedenen Lösemitteln. ....	245
Abbildung 6-34: Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Anzahl der durchgeführten Aufreinigungen durch Fällung und Redispergierung. ....	246

Abbildung 6-35: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität von aufgereinigten CdSe Quantum Dots im Vergleich mit unaufgereinigten Proben verschiedener Konzentration. —) unaufgereinigt; - -) 1x gereinigt; - - -) 2x gereinigt.....	247
Abbildung 6-36: Einfluss der Temperatur auf die Position die Intensität des Fluoreszenzpeaks einer CdSe Quantum Dot Probe nach unterschiedlich vielen Reinigungsschritten durch Fällung und Redispergierung. ....	248
Abbildung 6-37: Einfluss der OIAm-Zugabe auf die Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots einer Konzentration von $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$ . —) unaufgereinigt;- -) zweifach aufgereinigt. ....	249
Abbildung 6-38: Einfluss der OIAm Konzentration auf die Position des Fluoreszenzpeaks einer CdSe Quantum Dot Probe mit einer Konzentration von $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen. —) unaufgereinigt;- -) zweifach aufgereinigt. ....	250
Abbildung 6-39: Einfluss der TOP-Zugabe auf die Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots einer ursprünglichen Konzentration von $0,7 \mu\text{mol l}^{-1}$ . —) unaufgereinigt;- -) aufgereinigt. ....	251
Abbildung 6-40: Einfluss der TOP-Zugabe auf die Fluoreszenzspektren von zweimal aufgereinigten CdSe Quantum Dots bei verschiedenen ursprünglichen Konzentrationen. a) $0,18 \mu\text{mol l}^{-1}$ ; b) $0,35 \mu\text{mol l}^{-1}$ ; c) $0,70 \mu\text{mol l}^{-1}$ ; d) $1,73 \mu\text{mol l}^{-1}$ . ....	251
Abbildung 6-41: Fluoreszenzintensität von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit des Verhältnisses von TOP bei verschiedenen Konzentrationen der Qunatum Dots in der Messlösung.(Quantum Dot Konzentrationen vor der Aufreinigung $0,18 \mu\text{mol l}^{-1}$ , $0,35 \mu\text{mol l}^{-1}$ , $0,70 \mu\text{mol l}^{-1}$ und $1,73 \mu\text{mol l}^{-1}$ .)	252
Abbildung 6-42: Einfluss der TOP-Konzentration auf die Position des Emissionspeaks von CdSe Quantum Dots einer Konzentration von $0,70 \mu\text{mol l}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen. —) unaufgereinigt;- -) aufgereinigt. ....	253
Abbildung 6-43 Fluoreszenzspektren von unaufgereinigten CdSe Quantum Dots einer Konzentration von $0,25 \mu\text{mol l}^{-1}$ in Abhängigkeit des Verhältnisses TOP : QD. ....	253
Abbildung 6-44: Extinktionsspektren von CdSe Quantum Dots einer Konzentration von etwa $0,25 \mu\text{mol l}^{-1}$ mit verschiedenen Konzentrationen an TOP. ....	254
Abbildung 6-45: Abhängigkeit der Quantenausbeute einer unaufgereinigten CdSe Quantum Dot Probe in Abhängigkeit des Verhältnisses TOP : QD. ....	254
Abbildung 6-46: Position der Thermoelemente (T) und zugehörigen Heizpatronen (HP) im HIMIX Reaktor vor der Optimierung. ....	256
Abbildung 6-47: Verlauf der Temperaturen und der inline gemessenen Position des Exzitonpeaks während eines mehrstündigen Experiments mit dem HIMIX Reaktor vor der Optimierung der MSR-Stellen.....	256
Abbildung 6-48: Scatter-Matrix der Parameter aus dem in Abbildung 6-47 hervorgehobenen Intervall eines Langzeitexperiments vor der Optimierung.....	257
Abbildung 6-49: Position der Thermoelemente (T) und zugehörigen Heizpatronen (HP) im HIMIX Reaktor nach der Optimierung.....	258

Abbildung 6-50: Verlauf der Temperaturen und der inline gemessenen Position des Exzitonpeaks während eines mehrstündigen Experiments mit dem HIMIX nach der Optimierung der MSR-Stellen. .....	259
Abbildung 6-51: Scatter-Matrix der Parameter aus dem in Abbildung 6-50 dargestellten Langzeitexperiments nach der Optimierung.....	260
Abbildung 6-52: Zeitlicher Verlauf der erzeugten Partikelgröße von CdSe Quantum Dots während eines Langzeitexperiments mit dem HIMIX Reaktor nach der Optimierung der Mess- und Regelstellen. ...	261
Abbildung 6-53: Zeitlicher Verlauf der Flussraten während eines Langzeitexperiments mit dem HIMIX Reaktor nach der Optimierung der Mess- und Regelstellen.....	261
Abbildung 6-54: Vergleich der ermittelten Exzitonpeaks aus inline und offline gemessenen Extinktionsspektren mehrerer Versuchsreihen zur kontinuierliche Synthese von CdSe Quantum Dots im HIMIX Reaktor. ....	262
Abbildung 6-55: Untersucher Parameterraum für die Charakterisierung des herstellbaren Partikelspektrums des HIMIX Reaktors. Der Durchmesser der Datenpunkte ist dabei relativ zur erzeugten Partikelgröße.....	263
Abbildung 6-56: Abhängigkeit der Position des Exzitonpeaks von CdSe Quantum Dots von der Reaktionstemperatur und Verweilzeit im HIMIX Reaktor.....	264
Abbildung 6-57: 3D-Darstellung des untersuchten Parameterraums bei der Synthese von CdSe Quantum Dots mit dem HIMIX Reaktor. Die Farbe der Datenpunkte korrespondiert mit der Wellenlänge des Exzitonpeaks. ....	264
Abbildung 6-58: Vergleich der offline gemessenen Wellenlänge des Exzitonpeaks mit der online Messung und der beiden ermittelten Regressionsmodellen. ▲) inline Messung; ●) Modell nach RStudio; ■) Modell nach Excel.....	265
Abbildung 6-59: Residuen der beiden Regressionsmodelle aufgetragen gegen die zugrundeliegende Reaktionstemperatur und die Verweilzeit. ....	266
Abbildung 6-60: Oberflächendiagramm der Werte aus dem gewählten Modell zur Abschätzung der Exzitonwellenlänge von CdSe Quantum Dots im Vergleich mit tatsächlich gemessenen Werten. ....	266
Abbildung 6-61: Zusammenhang des Fluoreszenzpeaks und der Exzitonwellenlänge von CdSe Quantum Dots, synthetisiert mit dem HIMIX Reaktor. ....	267
Abbildung 6-62: Zusammenhang der Stokes-Verschiebung des Fluoreszenzpeaks mit der Exzitonwellenlänge und der Reaktionstemperatur.....	267
Abbildung 6-63: Halbwertsbreite von CdSe Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor aufgetragen gegen den Fluoreszenzpeak. ....	268
Abbildung 6-64: Halbwertsbreite von CdSe Quantum Dots synthetisiert im HIMIX Reaktor aufgetragen gegen die Reaktionstemperatur und die Verweilzeit.....	268
Abbildung 6-65: Fluoreszenzwellenlängen der mit dem HIMIX Reaktor synthetisierten CdSe Quantum Dot Kerne. farbig hinterlegt sind die Wellenlängen, die sich theoretisch mit dem vorliegenden Aufbau realisieren lassen.....	270

Abbildung 6-66: Lage der Fluoreszenz der mit dem HIMIX Reaktor synthetisierten CdSe Kerne im CIE-Diagramm. ....	271
Abbildung 6-67: 192 Extinktionsspektren von CdSe Quantum Dots aufgezeichnet während einer Temperaturrampe von 250 °C auf 350 °C im HIMIX Reaktor. Farbverlauf: hell) frühe Messung, niedrige Temperatur; dunkel) späte Messung, hohe Temperatur. ....	271
Abbildung 6-68: Wellenlänge des Exzitonpeaks von 192 CdSe Quantum Dot Proben, gemessen während einer Temperaturrampe von 250 °C auf 350 °C im HIMIX Reaktor. –) Temperatur; Δ) Exzitonwellenlänge. ....	272
Abbildung 6-69: Well-Plate mit 196 gesammelten CdSe Quantum Dot Proben gesammelt während einer Temperaturrampe über 100 °C mit dem HIMIX Reaktor. Links bei Tageslicht, rechts unter Anregung mit UV-Licht. ....	272
Abbildung 6-70: Fluoreszenzspektren der Mischung aus verschiedenen CdSe Quantum Dot Proben für Versuche zur SSP. ....	274
Abbildung 6-71: Verlauf der Methanoldosierung beim Versuch zur SSP. Im weißen Bereich zeigte sich keine Trübung nach der Zudosierung, im orangenen Bereich konnten Partikel niedergeschlagen werden. Im Zwischenbereich zeigte sich zwar eine Trübung, es ließen sich jedoch keine Partikel niederschlagen. ....	274
Abbildung 6-72: Fraktionen von CdSe Quantum Dots nach der Trennung einer Mischung mittels SSP. ....	275
Abbildung 6-73: Fluoreszenzspektren der 16 Fraktionen nach einer SSP einer Mischung aus CdSe Quantum Dots. In der Legende sind die Fraktionen in der Reihenfolge des Niederschlags aufgetragen. ....	275
Abbildung 6-74: Partikeldurchmesser und Fluoreszenzwellenlänge der 16 Fraktionen nach der SSP einer Mischung aus CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit des Volumenanteils an Methanol. ....	276
Abbildung 6-75: Stoffmenge der einzelnen Fraktionen an CdSe Quantum Dots vor und nach einer SSP. ●) vor der Fällung; ■) nach der Fällung. Die Datenbeschriftung gibt die Fällungsfraction an. ....	276
Abbildung 6-76: Vergleich der Partikelgröße und Fluoreszenzwellenlänge der einzelnen Fraktionen vor und nach einer SSP von CdSe Quantum Dots. Die Fehlerbalken entsprechen der Halbwertsbreite der Fluoreszenzspektren und die Beschriftung entspricht dem Partikeldurchmesser. ■) vor der Fällung; ■) nach der Fällung. ....	277
Abbildung 6-77: Halbwertsbreite FWHM der Fluoreszenzspektren von CdSe Quantum Dots vor und nach einer SSP in Abhängigkeit der Fluoreszenzwellenlänge. ●) vor der Fällung; ■) nach der Fällung. ....	278
Abbildung 6-78: Parameter zweier Versuche zur Aufreinigung von CdSe Quantum Dots mittels SSP. ....	279
Abbildung 6-79: Fluoreszenzwellenlänge von CdSe Quantum Dots nach der Fällung in Abhängigkeit des Volumenanteils an Methanol. ●) Niederschlag; ■) Überstand. Beim letzten Punkt traten zwei Flüssigphasen auf, wodurch die Messung verzerrt ist. ....	280

Abbildung 6-80: Fluoreszenzspektrum von CdSe Quantum Dots vor und nach dem Aufwachsen einer ZnS Schale. —)CdSe; - -)CdSe@ZnS.....	281
Abbildung 6-81: Fluoreszenzspektren während des Wachstums von CdSe@ZnS Quantum Dots mit 7 Monolagen der Schale bei einer Temperatur von 120 °C.....	282
Abbildung 6-82: CIE-Diagramm mit den Punkten der Spektren aus Abbildung 6-81 von CdSe@ZnS Quantum Dots mit einer Schale von bis zu 7 Monolagen.....	283
Abbildung 6-83: Fluoreszenzspektren während des Wachstums von CdSe@ZnS Quantum Dots mit 5 Monolagen der Schale bei einer Temperatur von a) 130 °C und b) 150°C.....	283
Abbildung 6-84: CIE-Diagramm mit den Punkten der Spektren aus Abbildung 6-83 von CdSe@ZnS Quantum Dots mit einer Schale von bis zu 5 Monolagen bei einer Wachstumstemperatur von a) 130 °C und b) 150 °C.....	284
Abbildung 6-85: Abhängigkeit der Peakposition und der Quantenausbeute von der Reaktionsdauer beim Aufwachsen einer ZnS Schale auf CdSe Kerne bei unterschiedlichen Temperaturen.....	284
Abbildung 6-86: Abhängigkeit der Halbwertsbreite des Fluoreszenzpeaks von der Reaktionsdauer beim Aufwachsen einer ZnS Schale auf CdSe Kerne bei unterschiedlichen Temperaturen.....	285
Abbildung 6-87: Fluoreszenzspektren während des Wachstums einer ZnS Schale von bis zu 5 Monolagen bei einer Temperatur von 130 °C auf unaufgereinigte CdSe Quantum Dots.....	285
Abbildung 6-88: CIE-Diagramm mit den Punkten der Spektren aus Abbildung 6-87 von unaufgereinigten CdSe Quantum Dots mit einer ZnS Schale von bis zu 5 Monolagen.....	286
Abbildung 6-89: Fluoreszenzspektren von grünen CdSe@ZnS Quantum Dots nach dem Schalenwachstum in einem Sandwich Reaktor bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten.....	287
Abbildung 6-90: CIE-Diagramm mit den Punkten der Spektren aus Abbildung 6-89 von CdSe@ZnS Quantum Dots.....	287
Abbildung 6-91: Peakposition und Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Verweilzeit beim Aufwachsen einer ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots in einem Sandwich Reaktor. —) 130 °C; - -) 150 °C.....	288
Abbildung 6-92: Fluoreszenzquantenausbeute von grünen CdSe@ZnS Quantum Dots nach kontinuierlichen Schalenwachstum bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Verweilzeiten.....	288
Abbildung 6-93: Fluoreszenzspektren und Quantenausbeute von roten CdSe@ZnS Quantum Dots nach dem Schalenwachstum in einem Sandwich Reaktor bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten.....	289
Abbildung 6-94: Peakposition von kontinuierlich synthetisierten CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit der Temperatur der Kernsynthese im HIMIX Reaktor. —) $t_1 = 61$ s; $t_2 = 102$ s; Cd : Zn = 23; - -) $t_1 = 31$ s; $t_2 = 51$ s; Cd : Zn = 23; - - -) $t_1 = 15$ s; $t_2 = 46$ s; Cd : Zn = 12.....	290
Abbildung 6-95: Vergleich der Fluoreszenzwellenlänge der kontinuierlich erzeugten CdSe@ZnS Quantum Dots mit der Vorhersage aus dem Modell aus Kapitel 6.4.5 für CdSe Partikel. —) Synthese; - -) Vorhersage. Weitere Informationen zu den Synthesebedingungen siehe Abbildung 6-94.....	291

Abbildung 6-96: Halbwertsbreite von kontinuierlich synthetisierten CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit der Temperatur der Kernsynthese im HIMIX Reaktor. —)  $t_1 = 61$  s;  $t_2 = 102$  s; Cd : Zn = 23; - -)  $t_1 = 31$  s;  $t_2 = 51$  s; Cd : Zn = 23; - - -)  $t_1 = 15$  s;  $t_2 = 46$  s; Cd : Zn = 12..... 291

Abbildung 6-97: Quantenausbeute von kontinuierlich synthetisierten CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit der Temperatur der Kernsynthese im HIMIX Reaktor. ■)  $t_1 = 61$  s;  $t_2 = 102$  s; Cd : Zn = 23; ■)  $t_1 = 31$  s;  $t_2 = 51$  s; Cd : Zn = 23; ■)  $t_1 = 15$  s;  $t_2 = 46$  s; Cd : Zn = 12..... 292

Abbildung 6-98: Quantenausbeute von kontinuierlich synthetisierten CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit der Kernsynthese im HIMIX Reaktor..... 292

Abbildung 6-99: CIE-Diagramm mit den Punkten der Proben aus den Versuchen zur kontinuierlichen Synthese von CdSe@ZnS Quantum Dots. .... 293

Abbildung 6-100: Reaktionstemperatur und Verweilzeit im HIMIX Reaktor, die für die Untersuchung des CdSe@ZnS Quantum Dot Prozesses eingestellt wurden. .... 293

Abbildung 6-101: Vergleich der Vorhersage für die Position des Exzitonpeaks von CdSe Quantum Dots nach dem Modell aus Kapitel 6.4.5 und den online gemessenen Werten des aktuellen Experiments. .... 294

Abbildung 6-102: Vergleich der Vorhersage für die Position des Exzitonpeaks von CdSe Quantum Dots nach dem Modell aus Kapitel 6.4.5 und den offline gemessenen Werten der finalen CdSe@ZnS Partikel. Temperatur während des Schalenwachstums: ●)  $\theta_2 = 130$  °C; ■)  $\theta_2 = 150$  °C; ▲)  $\theta_2 = 170$  °C..... 295

Abbildung 6-103: Vergleich des Exzitonpeaks von CdSe Kernen mit dem Exzitonpeak nach der Synthese zu CdSe@ZnS. Temperatur während des Schalenwachstums: ●)  $\theta_2 = 130$  °C; ■)  $\theta_2 = 150$  °C; ▲)  $\theta_2 = 170$  °C. .... 295

Abbildung 6-104: Blauverschiebung des Exzitonpeaks durch das Aufwachsen ein ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Peakposition der Kerne, der Verweilzeit während des Schalenwachstums und der Reaktionstemperatur des Kernwachstums. Temperatur während des Schalenwachstums: ●)  $\theta_2 = 130$  °C; ■)  $\theta_2 = 150$  °C; ▲)  $\theta_2 = 170$  °C..... 296

Abbildung 6-105: Vergleich der Peakverschiebung des Exzitons durch die Reaktionszeit während des ZnS Schalenwachstums auf CdSe Quantum Dots. Links) kontinuierlich; rechts) Batchversuch aus Kapitel 6.4.7.1..... 296

Abbildung 6-106: Abweichung zwischen der Modellvorhersage für den Exziton von CdSe Kernen und dem gemessenen Exziton von CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit während des Schalenwachstums. Vorhergesagte Exzitonwellenlänge der CdSe Kerne: ◆) ~ 545 nm; ■) ~ 560 nm; ▲) ~ 570 nm..... 297

Abbildung 6-107: Vorhersage für die Verschiebung des Exzitonpeaks durch das Aufwachsen einer ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Verweilzeit im Sandwich Reaktor. ◆) gemittelte Messdaten; - -) Vorhersage nach Formel 6-12. .... 298

Abbildung 6-108: Vergleich der drei Modelle zur Vorhersage des Exzitonpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots mit den tatsächlich gemessenen Wellenlängen. .... 300

Abbildung 6-109: Externer Vergleich der drei Modelle zur Vorhersage des Exzitonpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots mit den tatsächlich gemessenen Exzitonwellenlängen aus Kapitel 6.4.7.3, die nicht für die Modellbildung herangezogen wurden. ....	301
Abbildung 6-110: Einfluss der Verweilzeit und der Reaktionstemperatur während des Schalenwachstums von CdSe@ZnS auf die Wellenlänge des Exzitonpeaks und der Fluoreszenz. Ausgehend von CdSe Kernen mit einer Exzitonwellenlänge von 574 nm.....	301
Abbildung 6-111: Parameterraum der erzeugten CdSe@ZnS Quantum Dots im HIMIX Reaktor mit kontinuierlichem Schalenwachstum. a) Lage synthetisierten Partikel im Parameterraum; b) Vergleich der Datenpunkte mit Modell C.....	302
Abbildung 6-112: Zusammenhang zwischen Fluoreszenzpeak und Exzitonwellenlänge von CdSe@ZnS Quantum Dots. ....	303
Abbildung 6-113: Halbwertsbreite des Fluoreszenzpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Exzitonpeaks. Temperatur während des Schalenwachstums: ●) $\theta_2 = 130\text{ °C}$ ; ■) $\theta_2 = 150\text{ °C}$ ; ▲) $\theta_2 = 170\text{ °C}$ .....	303
Abbildung 6-114: Halbwertsbreite des Fluoreszenzpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Fluoreszenzpeaks. Legende: Reaktortemperatur des HIMIX für die CdSe Kernsynthese in °C.....	304
Abbildung 6-115: Bandbreite der mit dem HIMIX synthetisierten CdSe@ZnS Quantum Dots. a) Fluoreszenzspektren der erzeugten Proben, farbig hinterlegt der theoretisch zugängliche Farbraum; b) Lage der Spektren im CIE-Diagramm.....	305
Abbildung 6-116: Ausgewählte CdSe@ZnS Proben im Reaktionsmedium gesammelt mit einem automatisierten Probensammler in 50 ml Zentrifugenröhrchen.....	306
Abbildung 6-117: Zusammenhang der Quantenausbeute von CdSe@ZnS Quantum Dot mit der Reaktionstemperatur im HIMIX Reaktor während der Synthese der CdSe Kerne. Temperatur während des Schalenwachstums: ●) $\theta_2 = 130\text{ °C}$ ; ■) $\theta_2 = 150\text{ °C}$ ; ▲) $\theta_2 = 170\text{ °C}$ . ....	306
Abbildung 6-118: Zusammenhang der Quantenausbeute von CdSe@ZnS Quantum Dot mit der Reaktionstemperatur im Sandwich Reaktor während des Schalenwachstums.Exzitonwellen der Kerne vor dem Schalenwachstum: ●) $\lambda_{\text{abs\_CdSe}} = 574\text{ nm}$ ; ■) $\lambda_{\text{abs\_CdSe}} = 531\text{ nm}$ . ....	307
Abbildung 6-119: : Zusammenhang der Quantenausbeute mit der Fluoreszenzwellenlänge von CdSe@ZnS Quantum Dots kontinuierlich synthetisiert im HIMIX Reaktor. Temperatur während des Schalenwachstums: ●) $\theta_2 = 130\text{ °C}$ ; ■) $\theta_2 = 150\text{ °C}$ ; ▲) $\theta_2 = 170\text{ °C}$ .....	307
Abbildung 6-120: Ausgewählte CdSe@ZnS Proben aufgereinigt und verdünnt in Toluol angeregt mit UV-Licht. ....	308
Abbildung 6-121: Stabilität der Prozessparameter der beiden Reaktoren während der Synthese von CdSe@ZnS Quantum Dots. a) Temperatur HIMIX Reaktor – Soll = $340\text{ °C}$ ; b) Temperatur Sandwich Reaktor – Soll = $130\text{ °C}$ ; c) Flussrate Cd und Se – Soll = $160\text{ }\mu\text{l min}^{-1}$ ; Flussrate ZnS – Soll = $660\text{ }\mu\text{l min}^{-1}$ . ....	309
Abbildung 6-122: Array aus 384 CdSe@ZnS Quantum Dot Proben hergestellt mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen bei der Kernsynthese. ....	309

Abbildung 6-123: Aufbau des virtuellen Reglers für die Exzitonposition in LabView. .... 311

Abbildung 6-124: Veränderung der Prozessparameter nach Aktivierung des virtuellen PI-Reglers für den Exzitonpeak mit einem Sollwert von 530 nm. a) Volumenstrom der beiden Präkursorpumpen; b) Exzitonwellenlänge; --) Sollwert; ▲) Istwert. .... 312

Abbildung 6-125: a) Extinktionsspektren und b) Fluoreszenzspektren während der Regelung des Prozesses durch einen virtuelle PI-Regler mit einem Sollwert von 530 nm. Helle Spektren wurden zeitlich vor dunkleren aufgenommen. .... 312

Abbildung 6-126: Veränderung der Prozessparameter nach Aktivierung des virtuellen PI-Reglers für den Exzitonpeak mit einem Sollwert von 510 nm. a) Volumenstrom der beiden Präkursorpumpen; b) Exzitonwellenlänge; --) Sollwert; ▲) Istwert. .... 313

Abbildung 6-127: a) Extinktionsspektren und b) Fluoreszenzspektren während der Regelung des Prozesses durch einen virtuelle PI-Regler mit einem Sollwert von 510 nm. Helle Spektren wurden zeitlich vor dunkleren aufgenommen. .... 313

### 6.6.2 Tabellen 6

Tabelle 6-1: Koeffizienten für die quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von sechs Wellenlängen von der Messtemperatur in der Form:  $int = a_2 \cdot \theta^2 + a_1 \cdot \theta + C$ . .... 239

Tabelle 6-2: Regelparameter und Messwerte der vier Temperaturregler vor und nach der Optimierung. .... 259

Tabelle 6-3: Korrelation der Exzitonwellenlänge  $\lambda_{abs}$  mit der Verweilzeit  $t$  und der Reaktionstemperatur  $T$ . .... 264

Tabelle 6-4: Faktoren und statistische Kennzahlen eines Regressionsmodells der Form  $\lambda_{abs} = a \cdot T + b \cdot \ln(t) + C$  für die Synthese von CdSe Quantum Dot Kernen im HIMIX Reaktor. .... 265

Tabelle 6-5: Schema für die Festlegung der Prozessparameter zur Synthese von CdSe Quantum Dots einer gewünschten Wellenlänge mit dem HIMIX Reaktor. .... 269

Tabelle 6-6: : Schema für die Festlegung der Prozessparameter zur Synthese von CdSe@ZnS Quantum Dots einer gewünschten Wellenlänge mit dem HIMIX Reaktor und anschließendem kontinuierlichen Schalenwachstum im Sandwich Reaktor. .... 304

### 6.6.3 Formeln 6

Formel 6-1: Berechnung der De-Broglie-Wellenlänge für ein Elektron  $\lambda_e$  in Abhängigkeit des Planck'schen Wirkungsquantums  $h$ , der reduzierten Masse des Elektrons  $m_e^*$  und dessen Energie bei Raumtemperatur  $E$ . .... 210

Formel 6-2: Empirischer Zusammenhang des Partikeldurchmessers  $D$  von CdSe Quantum Dots mit der Wellenlänge des Exzitonpeaks  $\lambda_{abs}$  nach Reiss et. al. [2] ..... 210

Formel 6-3: Empirischer Zusammenhang des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  mit dem Partikeldurchmesser  $D$  von CdSe Quantum Dots nach Reiss et. al. [2] ..... 210

Formel 6-4: Definition der Quantenausbeute $\phi_p$ .....	215
Formel 6-5: Berechnung der Quantenausbeute einer Probe $\phi_p$ über die Quantenausbeute einer Referenz $\phi_R$ mittels der Absorption bei der Anregungswellenlänge $A_{p,R}$ , der integralen Fluoreszenzintensität $F_{p,R}$ und dem Brechungsindex des jeweils verwendeten Lösemittels $n_{p,R}$ . ....	215
Formel 6-6: Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität $I_{int}$ von CdSe Quantum Dots von der Proben temperatur $\theta$ . ....	237
Formel 6-7: Abhängigkeit der Position des Emissionspeaks $\lambda_{peak}$ von CdSe Quantum Dots von der Proben temperatur $\theta$ . ....	237
Formel 6-8: Stokes-Einstein-Gleichung: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten $D_j$ von der Temperatur $T$ , der Viskosität $\eta$ und dem Teilchenradius $r$ .....	239
Formel 6-9: Fluoreszenzintensität $I_{int}$ von CdSe Quantum Dots in Abhängigkeit der Konzentration $c$ in $\mu\text{mol l}^{-1}$ .....	240
Formel 6-10: Formel zur Abschätzung des benötigten Volumenanteils an Methanol $\Phi_{\text{MeOH}}$ zum niederschlagen von CdSe Quantum Dots mit einer bestimmten Fluoreszenzwellenlänge $\lambda_{peak}$ . ....	278
Formel 6-11: Beschreibung gedämpfter Schwingung der Größe $x$ in Abhängigkeit der Zeit $t$ , der Abklingkonstante $\delta$ , der Eigenkreisfrequenz $\omega_d$ und dem Nullphasenwinkel $\phi_0$ .....	298
Formel 6-12: Beschreibung der Blauverschiebung $\Delta\lambda$ beim Aufwachsen einer ZnS Schale auf CdSe Quantum Dots im untersuchten kontinuierlichen Prozess. ....	298
Formel 6-13: Modell A zur Vorhersage des Exzitonpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots hergestellt mit dem HIMIX Reaktor und kontinuierlichem Schalenwachstum. Annahme einer periodisch, abklingenden Verschiebung des Peaks. ....	299
Formel 6-14: Modell B zur Vorhersage des Exzitonpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots hergestellt mit dem HIMIX Reaktor und kontinuierlichem Schalenwachstum. Annahme einer linearen Verschiebung des Peaks. ....	299
Formel 6-15: Modell C zur Vorhersage des Exzitonpeaks von CdSe@ZnS Quantum Dots hergestellt mit dem HIMIX Reaktor und kontinuierlichem Schalenwachstum. Annahme der direkten Abhängigkeit von der Verweilzeit im HIMIX Reaktor. ....	299

#### 6.6.4 Literatur 6

- [1] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, Zeitschrift für Physik 52 (7) (1929) 555–600. <https://doi.org/10.1007/BF01339455>.
- [2] P. Reiss, M. Protière, L. Li, Core/Shell semiconductor nanocrystals, Small 5 (2) (2009) 154–168. <https://doi.org/10.1002/smll.200800841>.
- [3] J.Q. Grim, L. Manna, I. Moreels, A sustainable future for photonic colloidal nanocrystals, Chem. Soc. Rev. 44 (16) (2015) 5897–5914. <https://doi.org/10.1039/c5cs00285k>.
- [4] S. Mazumder, R. Dey, M.K. Mitra, S. Mukherjee, G.C. Das, Review: Biofunctionalized Quantum Dots in Biology and Medicine, Journal of Nanomaterials 2009 (35) (2009) 1–17. <https://doi.org/10.1155/2009/815734>.

- [5] T. Jamieson, R. Bakhshi, D. Petrova, R. Pocock, M. Imani, A.M. Seifalian, Biological applications of quantum dots, *Biomaterials* 28 (31) (2007) 4717–4732. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.07.014>.
- [6] I.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H. Mattoussi, Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing, *undefined* (2005).
- [7] Y. Zheng, S. Gao, J.Y. Ying, Synthesis and Cell-Imaging Applications of Glutathione-Capped CdTe Quantum Dots, *Adv. Mater.* 19 (3) (2007) 376–380. <https://doi.org/10.1002/adma.200600342>.
- [8] R. Bakalova, Z. Zhelev, D. Kokuryo, L. Spasov, I. Aoki, T. Saga, Chemical nature and structure of organic coating of quantum dots is crucial for their application in imaging diagnostics, *Int. J. Nanomedicine* 6 (2011) 1719–1732. <https://doi.org/10.2147/IJN.S17995>.
- [9] C.-Y. Zhang, H.-C. Yeh, M.T. Kuroki, T.-H. Wang, Single-quantum-dot-based DNA nanosensor, *Nature Mater* 4 (11) (2005) 826–831. <https://doi.org/10.1038/nmat1508>.
- [10] C. Wang, X. Gao, X. Su, In vitro and in vivo imaging with quantum dots, *Anal. Bioanal. Chem.* 397 (4) (2010) 1397–1415. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3481-6>.
- [11] X. Lan, O. Voznyy, F.P. García de Arquer, M. Liu, J. Xu, A.H. Proppe, G. Walters, F. Fan, H. Tan, M. Liu, Z. Yang, S. Hoogland, E.H. Sargent, 10.6% Certified Colloidal Quantum Dot Solar Cells via Solvent-Polarity-Engineered Halide Passivation, *Nano Lett.* 16 (7) (2016) 4630–4634. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01957>.
- [12] D. Loss, D.P. DiVincenzo, Quantum computation with quantum dots, *Phys. Rev. A* 57 (1) (1998) 120–126. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.57.120>.
- [13] G. Konstantatos, E.H. Sargent, Nanostructured materials for photon detection, *Nat. Nanotechnol.* 5 (6) (2010) 391–400. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.78>.
- [14] B.D. Mangum, T.S. Landes, B.R. Theobald, J.N. Kurtin, Exploring the bounds of narrow-band quantum dot downconverted LEDs, *Photon. Res.* 5 (2) (2017) A13. <https://doi.org/10.1364/PRJ.5.000A13>.
- [15] O. Chen, J. Zhao, V.P. Chauhan, J. Cui, C. Wong, D.K. Harris, H. Wei, H.-S. Han, D. Fukumura, R.K. Jain, M.G. Bawendi, Compact high-quality CdSe-CdS core-shell nanocrystals with narrow emission linewidths and suppressed blinking, *Nat. Mater.* 12 (5) (2013) 445–451. <https://doi.org/10.1038/nmat3539>.
- [16] I. Mekis, D.V. Talapin, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, One-Pot Synthesis of Highly Luminescent CdSe/CdS Core-Shell Nanocrystals via Organometallic and “Greener” Chemical Approaches †, *J. Phys. Chem. B* 107 (30) (2003) 7454–7462. <https://doi.org/10.1021/jp0278364>.
- [17] S. Kudera, M. Zanella, C. Giannini, A. Rizzo, Y. Li, G. Gigli, R. Cingolani, G. Ciccarella, W. Spahl, W.J. Parak, L. Manna, Sequential Growth of Magic-Size CdSe Nanocrystals, *Adv. Mater.* 19 (4) (2007) 548–552. <https://doi.org/10.1002/adma.200601015>.
- [18] Z.A. Peng, X. Peng, Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (1) (2001) 183–184. <https://doi.org/10.1021/ja003633m>.
- [19] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (19) (1993) 8706–8715. <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>.
- [20] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatos, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature* 404 (6773) (2000) 59. <https://doi.org/10.1038/35003535>.
- [21] J. Park, K.H. Lee, J.F. Galloway, P.C. Searson, Synthesis of Cadmium Selenide Quantum Dots from a Non-Coordinating Solvent: Growth Kinetics and Particle Size Distribution, *J. Phys. Chem. C* 112 (46) (2008) 17849–17854. <https://doi.org/10.1021/jp803746b>.

- [22] S. Asokan, K.M. Krueger, A. Alkhalaf, A.R. Carreon, Z. Mu, V.L. Colvin, N.V. Mantzaris, M.S. Wong, The use of heat transfer fluids in the synthesis of high-quality CdSe quantum dots, core/shell quantum dots, and quantum rods, *Nanotechnology* 16 (10) (2005) 2000–2011. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/004>.
- [23] U. Soni, V. Arora, S. Sapra, Wurtzite or zinc blende? Surface decides the crystal structure of nanocrystals, *CrystEngComm* 15 (27) (2013) 5458–5463. <https://doi.org/10.1039/C3CE40267C>.
- [24] M. Green, The nature of quantum dot capping ligands, *J. Mater. Chem.* 20 (28) (2010) 5797–5809. <https://doi.org/10.1039/C0JM00007H>.
- [25] C.-J. Chen, R.-K. Chiang, C.-Y. Huang, J.-Y. Lien, S.-L. Wang, Thiol treatment to enhance photoluminescence and electroluminescence of CdSe/CdS core–shell quantum dots prepared by thermal cycling of single source precursors, *RSC Adv.* 5 (13) (2015) 9819–9827. <https://doi.org/10.1039/C4RA14280B>.
- [26] K. Nose, H. Fujita, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, H. Nakamura, H. Maeda, Chemical role of amines in the colloidal synthesis of CdSe quantum dots and their luminescence properties, *Journal of Luminescence* 126 (1) (2007) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.04.009>.
- [27] A. Veamatahau, B. Jiang, T. Seifert, S. Makuta, K. Latham, M. Kanehara, T. Teranishi, Y. Tachibana, Origin of surface trap states in CdS quantum dots: Relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (4) (2014) 2850–2858. <https://doi.org/10.1039/C4CP04761C>.
- [28] D. Kushavah, P.K. Mohapatra, M. Singh, P. Ghosh, P. Vasa, K.C. Rustagi, D. Bahadur, B.P. Singh, Exciton-Phonon Interaction and Role of defect/trap states in CdSe Quantum Dots, *Materials Today: Proceedings* 3 (10) (2016) 3992–3996. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.11.062>.
- [29] H. Weller, H.M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baral, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss, E. Dieman, Photochemistry of colloidal semiconductors. Onset of light absorption as a function of size of extremely small CdS particles, *Chemical Physics Letters* 124 (6) (1986) 557–560. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(86\)85075-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(86)85075-8).
- [30] L. Brus, Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory, *J. Phys. Chem.* 90 (12) (1986) 2555–2560. <https://doi.org/10.1021/j100403a003>.
- [31] M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest, Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals, *J. Phys. Chem.* 100 (2) (1996) 468–471. <https://doi.org/10.1021/jp9530562>.
- [32] H. Nakamura, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, H. Maeda, M. Uehara, P. Mulvaney, Preparation of CdSe nanocrystals in a micro-flow-reactor, *Chem. Commun.* 0 (23) (2002) 2844–2845. <https://doi.org/10.1039/B208992K>.
- [33] E.M. Chan, R.A. Mathies, A.P. Alivisatos, Size-Controlled Growth of CdSe Nanocrystals in Microfluidic Reactors, *Nano Lett.* 3 (2) (2003) 199–201. <https://doi.org/10.1021/nl0259481>.
- [34] E.M. Chan, A.P. Alivisatos, R.A. Mathies, High-temperature microfluidic synthesis of CdSe nanocrystals in nanoliter droplets, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (40) (2005) 13854–13861. <https://doi.org/10.1021/ja051381p>.
- [35] S. Krishnadasan, R.J.C. Brown, A.J. deMello, J.C. deMello, Intelligent routes to the controlled synthesis of nanoparticles, *Lab Chip* 7 (11) (2007) 1434–1441. <https://doi.org/10.1039/b711412e>.
- [36] H. Yang, W. Luan, S.-t. Tu, Z.M. Wang, Synthesis of nanocrystals via microreaction with temperature gradient: Towards separation of nucleation and growth, *Lab Chip* 8 (3) (2008) 451–455. <https://doi.org/10.1039/b715540a>.

- [37] A. Toyota, H. Nakamura, H. Ozono, K. Yamashita, M. Uehara, H. Maeda, Combinatorial Synthesis of CdSe Nanoparticles Using Microreactors, *J. Phys. Chem. C* 114 (17) (2010) 7527–7534. <https://doi.org/10.1021/jp911876s>.
- [38] A.M. Nightingale, J.C. de Mello, Microscale synthesis of quantum dots, *J. Mater. Chem.* 20 (39) (2010) 8454. <https://doi.org/10.1039/c0jm01221a>.
- [39] S. Krishnadasan, J. Tovilla, R. Vilar, A.J. deMello, J.C. deMello, On-line analysis of CdSe nanoparticle formation in a continuous flow chip-based microreactor, *J. Mater. Chem.* 14 (17) (2004) 2655. <https://doi.org/10.1039/b401559b>.
- [40] H. Wang, X. Li, M. Uehara, Y. Yamaguchi, H. Nakamura, M. Miyazaki, H. Shimizu, H. Maeda, Continuous synthesis of CdSe-ZnS composite nanoparticles in a microfluidic reactor, *Chem. Commun. (Camb)* (1) (2004) 48–49. <https://doi.org/10.1039/b310644f>.
- [41] R. Kikkeri, P. Laurino, A. Odedra, P.H. Seeberger, Synthesis of carbohydrate-functionalized quantum dots in microreactors, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 49 (11) (2010) 2054–2057. <https://doi.org/10.1002/anie.200905053>.
- [42] C.-X. Zhao, L. He, S.Z. Qiao, A.P.J. Middelberg, Nanoparticle synthesis in microreactors, *Chemical Engineering Science* 66 (7) (2011) 1463–1479. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.08.039>.
- [43] A.M. Nightingale, J.H. Bannock, S.H. Krishnadasan, F.T.F. O'Mahony, S.A. Haque, J. Sloan, C. Drury, R. McIntyre, J.C. deMello, Large-scale synthesis of nanocrystals in a multichannel droplet reactor, *J. Mater. Chem. A* 1 (12) (2013) 4067. <https://doi.org/10.1039/c3ta10458c>.
- [44] M. Mirhosseini Moghaddam, M. Baghbanzadeh, A. Sadeghpour, O. Glatter, C.O. Kappe, Continuous-flow synthesis of CdSe quantum dots: A size-tunable and scalable approach, *Chemistry* 19 (35) (2013) 11629–11636. <https://doi.org/10.1002/chem.201301117>.
- [45] V. Biju, Y. Makita, A. Sonoda, H. Yokoyama, Y. Baba, M. Ishikawa, Temperature-sensitive photoluminescence of CdSe quantum dot clusters, *J. Phys. Chem. B* 109 (29) (2005) 13899–13905. <https://doi.org/10.1021/jp050424l>.
- [46] Q. Le-Van, X. Le Roux, T.V. Teperik, B. Habert, F. Marquier, J.-J. Greffet, A. Degiron, Temperature dependence of quantum dot fluorescence assisted by plasmonic nanoantennas, *Phys. Rev. B* 91 (8) (2015). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.085412>.
- [47] E.J. Bowen, J. Sahu, The Effect of Temperature on Fluorescence of Solutions, *J. Phys. Chem.* 63 (1) (1959) 4–7. <https://doi.org/10.1021/j150571a003>.
- [48] W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals, *Chem. Mater.* 15 (14) (2003) 2854–2860. <https://doi.org/10.1021/cm034081k>.
- [49] L. Song, E.J. Hennink, I.T. Young, H.J. Tanke, Photobleaching kinetics of fluorescein in quantitative fluorescence microscopy, *Biophysical Journal* 68 (6) (1995) 2588–2600. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(95\)80442-X](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(95)80442-X).
- [50] W.G.J.H.M. van Sark, P.L.T.M. Frederix, D.J. van den Heuvel, H.C. Gerritsen, A.A. Bol, J.N.J. van Lingen, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 105 (35) (2001) 8281–8284. <https://doi.org/10.1021/jp012018h>.
- [51] H. Kim, D. Hu, L. Chen, K. Liu, J. Xiong (Eds.), Characteristics of Photobleaching of Quantum Dots CdSe in FBS Solutions: Advances in Technology and Management, Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [52] C. Carrillo-Carrión, S. Cárdenas, B.M. Simonet, M. Valcárcel, Quantum dots luminescence enhancement due to illumination with UV/Vis light, *Chem. Commun.* 0 (35) (2009) 5214–5226. <https://doi.org/10.1039/B904381K>.

- [53] L. Borkovska, N. Korsunskaja, T. Stara, O. Gudymenko, Y. Venger, O. Stroyuk, O. Raevska, T. Kryshtab, Enhancement of the photoluminescence in CdSe quantum dot–polyvinyl alcohol composite by light irradiation, *Applied Surface Science* 281 (2013) 118–122. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.146>.
- [54] K.H. Ibnaouf, S. Prasad, M.S. Al Salhi, A. Hamdan, M.B. Zaman, L. El Mir, Influence of the solvent environments on the spectral features of CdSe quantum dots with and without ZnS shell, *Journal of Luminescence* 149 (2014) 369–373. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.01.054>.
- [55] J.L. Ellis, D.D. Hickstein, K.J. Schnitzenbaumer, M.B. Wilker, B.B. Palm, J.L. Jimenez, G. Dukovic, H.C. Kapteyn, M.M. Murnane, W. Xiong, Solvents effects on charge transfer from quantum dots, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (11) (2015) 3759–3762. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00463>.
- [56] U.T.D. Thuy, N.Q. Liem, D.X. Thanh, M. Protière, P. Reiss, Optical transitions in polarized CdSe, CdSe/ZnSe, and CdSe/CdS/ZnS quantum dots dispersed in various polar solvents, *Appl. Phys. Lett.* 91 (24) (2007) 241908. <https://doi.org/10.1063/1.2822399>.
- [57] A. Chemseddine, H. Weller, Highly Monodisperse Quantum Sized CdS Particles by Size Selective Precipitation, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 97 (4) (1993) 636–638. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19930970417>.
- [58] S.A. Tovstun, V.F. Razumov, Theory of size-selective precipitation, *Journal of Nanoparticle Research* 19 (1) (2016) 8. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3706-5>.
- [59] N. Li, X. Zhang, S. Chen, X. Hou, Y. Liu, X. Zhai, Synthesis and optical properties of CdS nanorods and CdSe nanocrystals using oleylamine as both solvent and stabilizer, *Materials Science and Engineering: B* 176 (8) (2011) 688–691. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.02.016>.
- [60] W.K. Woo, PhD thesis. Doktorarbeit, 2002.
- [61] R. Li, J. Lee, B. Yang, D.N. Horspool, M. Aindow, F. Papadimitrakopoulos, Amine-assisted faceted etching of CdSe nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (8) (2005) 2524–2532. <https://doi.org/10.1021/ja0465404>.
- [62] Y.-N. Xu, W. Ching, Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals, *Phys. Rev. B* 48 (7) (1993) 4335–4351. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.4335>.
- [63] E.U. Condon, A Theory of Intensity Distribution in Band Systems, *Phys. Rev.* (28) (1926) 1182–1201.
- [64] J. Franck, Elementary processes of photochemical reactions, *Trans. Faraday Soc.* (21) (1926) 536–542.
- [65] M. Kasha, Characterization of electronic transitions in complex molecules, *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950) 14. <https://doi.org/10.1039/df9500900014>.
- [66] C. Burda, T.C. Green, S. Link, M.A. El-Sayed, Electron Shuttling Across the Interface of CdSe Nanoparticles Monitored by Femtosecond Laser Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 103 (11) (1999) 1783–1788. <https://doi.org/10.1021/jp9843050>.
- [67] C. Burda, S. Link, M. Mohamed, M. El-Sayed, The Relaxation Pathways of CdSe Nanoparticles Monitored with Femtosecond Time-Resolution from the Visible to the IR: Assignment of the Transient Features by Carrier Quenching, *J. Phys. Chem. B* 105 (49) (2001) 12286–12292. <https://doi.org/10.1021/jp0124589>.
- [68] P. Linkov, V. Krivenkov, I. Nabiev, P. Samokhvalov, High Quantum Yield CdSe/ZnS/CdS/ZnS Multishell Quantum Dots for Biosensing and Optoelectronic Applications, *Materials Today: Proceedings* 3 (2) (2016) 104–108. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.033>.
- [69] B.O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F.V. Mikulec, J.R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K.F. Jensen, M.G. Bawendi, (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B* 101 (46) (1997) 9463–9475. <https://doi.org/10.1021/jp971091y>.

- [70] D.V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller, CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core–Shell–Shell Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* 108 (49) (2004) 18826–18831. <https://doi.org/10.1021/jp046481g>.
- [71] H. Wang, H. Nakamura, M. Uehara, Y. Yamaguchi, M. Miyazaki, H. Maeda, Highly Luminescent CdSe/ZnS Nanocrystals Synthesized Using a Single-Molecular ZnS Source in a Microfluidic Reactor, *Adv. Funct. Mater.* 15 (4) (2005) 603–608. <https://doi.org/10.1002/adfm.200400164>.
- [72] B. Ji, S. Koley, I. Slobodkin, S. Remennik, U. Banin, ZnSe/ZnS Core/Shell Quantum Dots with Superior Optical Properties through Thermodynamic Shell Growth, *Nano Lett.* 20 (4) (2020) 2387–2395. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05020>.
- [73] F.S. Riehle, K. Yu, Role of Alcohol in the Synthesis of CdS Quantum Dots, *Chem. Mater.* 32 (4) (2020) 1430–1438. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04009>.
- [74] T. Mokari, U. Banin, Synthesis and Properties of CdSe/ZnS Core/Shell Nanorods, *Chem. Mater.* 15 (20) (2003) 3955–3960. <https://doi.org/10.1021/cm034173>.
- [75] K. Watanabe, Y. Orimoto, K. Nagano, K. Yamashita, M. Uehara, H. Nakamura, T. Furuya, H. Maeda, Microreactor combinatorial system for nanoparticle synthesis with multiple parameters, *Chemical Engineering Science* 75 (2012) 292–297. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.03.006>.
- [76] J. Hildebrandt, Kontinuierlich kontrollierte, nasschemische Synthese von Kern-Schale-Quantum Dots. Masterarbeit, Mainz, 2018.

## 7 FAZIT

---

Während dieser Arbeit wurden die Mittel der Prozessentwicklung genutzt, um drei Verfahren zur Herstellung von Nanomaterialien weiter zu komplettieren. Dabei befanden sich die Synthesen zu Beginn der Arbeit in unterschiedlichen Phasen des Entwicklungsprozesses. Am weitesten fortgeschritten war zu Beginn die Synthese der CdSe Quantum Dots. Für diese war bereits ein geeignetes Syntheserezept definiert und es gab bereits einiges an Erfahrung mit der Betriebsweise in einem kontinuierlichen Reaktor. Im Gegensatz dazu wurde für die kontinuierliche Synthese von sehr kleinen Kupfernanopartikeln die Prozessentwicklung in Phase 1, mit der Ideenfindung begonnen. Gleiches gilt für die alternative Herstellung eines Cu/ZnO-Katalysators. In beiden Fällen konnte jedoch gut auf anderen Arbeiten aufgebaut werden. Im Fall der Kupfernanopartikel hatten sich bereits viele Gruppen mit der Synthese beschäftigt, jedoch meist ohne ein festes Größenlimit als Ziel und ohne Ambitionen für ein kontinuierliches Verfahren. Mit einem alternativen Ansatz für Cu/ZnO hatten sich ebenfalls viele Gruppen beschäftigt, wobei sich auch hierbei diese Arbeit durch den kontinuierlichen Ansatz abgrenzt. Ebenso stellt sich diese Arbeit durch die isolierte Synthese der Zn- und Cu-Komponente heraus. Dadurch konnte für die Entwicklung des Katalysatorprozesses auf die Ergebnisse des Kupferprozesses aufgebaut werden, so dass die Entwicklung dieses Prozesses ebenfalls am Übergang von Phase 1 zu Phase 2 begonnen wurde. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit wurde für alle drei Themenbereich Cu, Cu/ZnO und CdSe Quantum Dots ein deutlicher Entwicklungsfortschritt erzielt.

Für die kontinuierliche Synthese von Kupfernanopartikel konnten die Entwicklungsphasen 1, 2 und 3 abgeschlossen werden. Dies bedeutet, dass mit den Ergebnissen dieser Arbeit der Aufbau einer Kleinanlage abgeschlossen wurden, mit welcher  $27 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ h}^{-1}$  synthetisiert werden können. In Phase 1 wurde die Reduktion von Kupfer in einem flüssig-flüssig System als am praktikabelsten identifiziert. Eine Synthese aus der Literatur konnte auf die gewünschten Gegebenheiten angepasst werden und bereits mit dem ersten Rezept wurden Partikel mit 3 nm Durchmesser erzeugt. Jedoch wurden bei diesem Rezept noch Stäbchen als Nebenprodukte erzeugt. Durch die Veränderung der Phasenverhältnisse konnte die Entstehung dieser unerwünschten Form unterbunden werden. Damit stand am Ende der ersten Entwicklungsphase die flüssig-flüssig Reduktion mit deutlichem Überschuss der organischen Phase als Methode fest.

In der zweiten Entwicklungsphase wurde die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches noch weiter untersucht. Dabei wurden aliphatische Amine als bestes Tensid und Propanol und Toluol als beste Lösemittel identifiziert. Ölsäure zeigt sich hinderlich während der Reaktion, kann jedoch nach der Synthese zur Fällung der Partikel eingesetzt werden. Als Reduktionsmittel führte  $\text{NaBH}_4$  zu den kleinsten Partikeln. Der pH-Wert der Reduktionsmittellösung sollte dabei auf 12 eingestellt werden, da es sonst zur frühzeitigen Zersetzung kommt. Dazu sollte Ammoniumhydroxid verwendet werden, um die unerwünschte Bildung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  zu unterbinden. Mit den besten Synthesebedingungen lässt sich im Batch eine Ausbeute von etwa 83% erzielen, mit einer Produktkonzentration von  $19 \text{ g l}^{-1}$  vor dem Downstream-Processing.

In der dritten Entwicklungsphase wurde die Synthese in einen kontinuierlichen Prozess überführt. Dazu wurde die Temperaturabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeit untersucht. Auffällig war bei diesen Untersuchungen, dass die Kinetik der Nukleation gut mit der Zersetzung des Reduktionsmittels korrelierte. Die Reduktion zeigte sich bei der optimierten Konzentration als sehr schnelle Reaktion, welche in unter 1 min abgeschlossen ist. Für solche Reaktion ist die Mikrofluidik die ideale Plattform. Die ideale Reaktorkapillare und Reaktionstemperatur wurden theoretisch berechnet. Dazu wurden für

mehrerer Kapillardurchmesser die Aufheizgeschwindigkeit, der Energiebedarf, die Stabilität gegenüber Prozessschwankungen und der zeitliche Umsatz betrachtet. Dabei zeigte sich, dass eine Reaktionskapillare von 10 m Länge und einem Innendurchmesser von 1 mm bei einer Betriebstemperatur von 60 °C als bestes Konzept. Nach Auswahl der Prozessperipherie wurde eine entsprechende Anlage aufgebaut und kontinuierlich betrieben, um Kupfernanopartikel zu erzeugen.

Ausgehend für die weitere Entwicklung dieses Prozesses ist die Automatisierung der Anlage durch den Einbau weiterer Messtellen in Phase 4. Ein weiteres Scale-up kann ebenfalls erwogen werden, ist je nach gewünschter Anwendung jedoch nicht notwendig.

Unter Verwendung der kontinuierlichen Synthese für kleine Kupfernanopartikel konnte das alternative Verfahren für einen Cu/ZnO-Katalysator bis in Phase 2 entwickelt werden. In Phase 1 wurde dazu zunächst theoretisch betrachtet auf welche Möglichkeiten die Kupferpartikel auf das ZnO aufgebracht werden können. Zwei mögliche Wege wurden weiter untersucht, da sie sich als gut geeignet zeigten, den entwickelten Kupferprozess einzubinden. Diese beinhalteten die Reduktion von Zink in vergleichbarer Weise wie das Kupfer und die Fällung als Zinkoxalatgel. Ausgehend von den verwendeten Materialien wurde ein Trocknungs- und Kalzinierungsprogramm für den Katalysator erarbeitet und überprüft. Die Trocknung der Kupfernanopartikel auf ZnO bei 250 °C führte nicht zu einem funktionalen Katalysator. Mit Kupfernanopartikeln die auf eine Zinkoxalatgel getrocknet und bei 350 °C kalziniert wurden, konnte dagegen ein Proof-of-Principle erbracht werden, dass es möglich ist einen funktionalen Cu/ZnO Katalysator durch getrennte Synthese der beiden Komponenten herzustellen.

Darauf folgend wurden in Phase 2 zehn Katalysatoren auf unterschiedlichen Wegen synthetisiert. Für acht dieser Katalysatoren wurde das ZnO mittels Zinkoxalatfällung hergestellt, bei zweien durch flüssig-flüssig-Reduktion. Alle Katalysatoren wurden auf ihre Größe, Oberfläche und katalytische Aktivität untersucht. Die hergestellten und untersuchten Katalysatoren dienen dabei dazu wichtige Prozessparameter zu identifizieren. Für diesen Prozess war vor allem auch die Prozessführung der beiden Komponenten entscheidend. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten auf, dass von den untersuchten Methoden die Fällung von Kupfernanopartikel in ein Zinkoxalatgel am besten geeignet war einen Cu/ZnO Katalysator herzustellen. Daneben stellten sich weitere wichtige Faktoren heraus. Als wichtigste Erkenntnis kann der Einfluss von Natriumverunreinigungen genannt werden. Dieses fördert das Sintern während der thermischen Behandlung des Katalysators und kann somit zur Verminderung der Aktivität führen. Da es bei fünf von zehn hergestellten Katalysatoren, durch den Einsatz von NaBH<sub>4</sub>, zu Na-Verunreinigungen kam, liegt hier ein Einfluss auf die meisten sonstigen Ergebnisse vor. Daher kann keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden wie stark der Einfluss der Kupferpartikelgröße oder des Cu : Zn Verhältnisses auf die Aktivität ist. Was klar erkennbar wurde ist, dass eine höhere spezifische Oberfläche eindeutig zu höheren Umsätzen führt. Wobei der Umsatz und die Aktivität des kommerziellen Katalysators R120 nicht erreicht werden konnte. Jedoch zeigte der hergestellte Katalysator dieser Arbeit einen niedrigeren Verlust der Aktivität über die Betriebszeit als der Vergleichskatalysator R120, was für eine höhere Langzeitstabilität spricht. Für den besten Cu/ZnO-Katalysator dieser Arbeit wurden die Kupfernanopartikel kontinuierlich synthetisiert und direkt nach der Synthese in einem Zinkoxalatgel homogenisiert. Die Isolation des Katalysators erfolgt über Niederschlagen durch die Zugabe von Ölsäure.

Mit diesem Prozess wurde der Katalysator durch ein Scale-up bereits im kg-Maßstab hergestellt. Dennoch kann Phase 3, der Optimierung und Ausbeutesteigerung, noch nicht als beendet betrachtet werden. Durch die Versuche haben einige Einflussparameter aufgezeigt, für welche der Prozess noch nicht optimiert wurden. Vor allem das Downstream-Processing, welches sich als entscheidend für die Katalysatorqualität gezeigt hat, sollte noch weiter entwickelt werden. Auch die Einflüsse der Zusammensetzung müssen noch weiter untersucht werden. Dennoch zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit auf, dass die Verwendung von separat synthetisierten Kupfer- und Zinkoxidnanopartikeln zu einem funktionalen Cu/ZnO-Katalysator zusammengebracht werden können.

Der Prozess zur Synthese von CdSe Quantum Dots einer Wunschgröße konnte bis zur Produktionsreife entwickelt werden. Der Beweis, dass CdSe Quantum Dots in einem Kapillarreaktor synthetisiert werden können, wurde durch die Vorarbeit am Fraunhofer IMM und anderen Gruppen bereits vor dieser Arbeit erbracht. Auch ein Prototyp für einen Kapillarreaktor speziell für solche Reaktionen wurde noch vor dem Beginn dieser Arbeit erstellt. Für die Prozessentwicklungsphase 1 stand jedoch noch das Proof-of-Principle aus, ob dieser HIMIX Reaktor für die Synthese von CdSe Quantum Dots geeignet ist. Dazu wurde der verwendete Mischer mit anderen Bauformen verglichen sowie der HIMIX Reaktor mit einem vergleichbaren Aufbau, in welchem schon erfolgreich Quantum Dots hergestellt wurden. HIMIX zeigte sich dabei als sehr gut geeignet für die Synthese, vor allem da er sich in punkto Temperaturstabilität als deutlich überlegen zeigte.

In Entwicklungsphase 2 des Quantum Dot Prozesses wurden zunächst die Einflussparameter auf die optischen Eigenschaften untersucht. Nahezu alle variierten Faktoren zeigten dabei einen Einfluss auf die Wellenlänge und Intensität der Fluoreszenz. Darunter besonders die Temperatur, die Konzentration, das Lösemittel und die zugegebenen Tenside. Dagegen zeigte sich auf die Extinktion kaum ein Einfluss, was dazu führte, dass für die inline Analytik des Prozesses die Extinktion als Referenz für das Synthesergebnis verwendet wird. Ebenfalls in dieser Phase wurde der Parameterraum der CdSe Synthese untersucht. Es konnte ein linearer Zusammenhang der Partikelgröße mit der Temperatur und ein logarithmischer Zusammenhang mit der Verweilzeit identifiziert werden. Dies ermöglicht die Vorhersage der Prozessparameter für eine Wunschgröße.

In Phase 3 der Prozessentwicklung sollte der Gesamtprozess hinsichtlich Halbwertsbreite der Fluoreszenz und Quantenausbeute optimiert werden. Dazu wurde die größe selektive Fällung als mögliches Downstream-Processing untersucht. Es wurde jedoch festgestellt, dass sich das Emissionsspektrum durch dieses nur unter Ausbeuteverlust schmälern lässt. Daher wurde diese Methode nicht weiter in Betracht gezogen. Dennoch konnten aus den Versuchen Erkenntnisse über die Aufarbeitung gezogen werden. So sollte bei der Fällung der Quantum Dots Methanol mit einem Volumenanteil von 45% erfolgen, da bei geringerem Volumen Partikel verloren werden. Daneben wurde das Aufwachsen einer ZnS Schale auf die Quantum Dots untersucht. Dabei zeigte sich der Single Source Präkursor ZDEC als geeignet, um bereits bei vergleichsweise niedrigen Reaktionstemperaturen eine Schale aufzuwachsen und dadurch die Quantenausbeute zu steigern. Die Ergebnisse ließen sich in einem kontinuierlichen Reaktor und für unaufgereinigte Quantum Dots wiederholen. Daher konnte der Syntheseprozess durch einen weiteren Reaktor zur Optimierung der Quantenausbeute ergänzt werden.

In der letzten Entwicklungsphase 4 wurde eine kontinuierliche Gesamtanlage aufgebaut, untersucht und vollständig automatisiert. Damit konnten alle Phasen der Prozessentwicklung abgeschlossen

werden und die Problemstellung gelöst werden. Durch die Untersuchung des Parameterraums ist ein automatisierte Einstellung der Prozessparameter möglich und durch die Integration eines virtuellen Reglers kann die Abweichung von der Wunschgröße oder -wellenlänge minimiert werden. Dennoch sind weitere Optimierungen möglich. Um die Fluoreszenzfarbe der Quantum Dots noch farbechter herzustellen ist eine weitere Optimierung des Syntheserezepts nötig. Hierfür sollte in einem neuen Projekt erneut mit der Prozessentwicklung in Phase 1 begonnen werden, durch die Nutzung der bestehenden Anlage können die nachfolgenden Phasen jedoch deutlich schneller durchlaufen werden.

Insgesamt zeigten sich die Prozessentwicklung in vier Phasen als sehr gut geeignet für die Entwicklung von Nanopartikelsynthesen. Dabei sind vor allem die ersten beiden Phasen mit viel experimenteller Arbeit und Trial-and-Error Versuchen verbunden. In Phase 1 ist dies durch das Finden eines geeigneten Syntheserezepts gegeben. Zwar kann in vielen Fällen auf eine reichhaltige Literatur zurückgegriffen werden, jedoch kann es bei der Reproduktion oder der Anpassung an die eigenen Vorgaben dennoch zu Rückschlägen kommen.

In Phase 2 kann es bei Identifikation der relevanten Parameter dazu kommen, dass die Grenzen des Prozessfensters erreicht werden. Nach der Erfahrung aus dieser Arbeit empfiehlt es sich in diesem Stadium noch nicht einen statistischen Versuchsplan auszuarbeiten. Da hierbei die Gefahr besteht, dass Parameter falsch beurteilt werden, weil das Prozessfenster überschritten wurde. Als zielführender hat sich in dieser Arbeit in Phase 2 das Untersuchen nach dem Prinzip One-at-a-Time gezeigt. Spätestens am Übergang zu Phase 3 sollte die Adaptierung der Synthese in ein kontinuierliches Verfahren erfolgen, sofern dies gewünscht ist und nicht bereits in Phase 1 erfolgt ist. Auch die beste Analysenmethode sollte identifiziert werden und nach Möglichkeit in das kontinuierliche Verfahren implementiert werden.

Für die genauere Untersuchung des Parameterraums in Phase 3 bietet sich hingegen die statistische Versuchsplanung an, um die Zahl der Experimente reduzieren zu können. Durch die Nutzung der Mikrofluidik lässt sich hierbei die Experimentierzeit weiter reduzieren, wenn eine Vorlage für mehrere Experimente genutzt wird. Die Nutzung von online Analytik unterstützt dies noch weiter. Ein Scale-up der Ausbeute kann hierbei eventuell bereits durch die Optimierung der Prozessführung erfolgen. Ein Scale-up darüber hinaus lässt sich mit mikrofluidischen Mitteln bis in den Pilotmaßstab leicht im Labor vollziehen, da bis zu diesem Maßstab die gleiche oder ähnliche Prozessperipherie genutzt werden kann.

In der letzten Entwicklungsarbeit in Phase 4 wird die Prozesssteuerung ergänzt, um den Prozess auch an Operatoren übergeben zu können, die sich damit nicht detailliert auskennen. Hier gilt es abzuwägen welches Prozessleitsystem und welche Schnittstellen genutzt werden sollen. Der Vorteil von Laborsystemen wie LabView oder selbstgeschriebenen Skripten (beispielsweise in Python) liegt in der einfachen Zugänglichkeit und der Variabilität. Sie lassen sich jedoch nicht immer einfach auf eine industrielle Nutzung übertragen oder erweitern. Industrielle Prozessleitsysteme wie PCS 7 bieten auch Versionen für den Laborbetrieb. Hier ist jedoch die Einbindung von Messgeräten erschwert, da eine bestimmtes Kommunikationsprotokoll vorgegeben ist. In dieser Arbeit hat sich das LabView als ausreichend für die Nutzung der Systeme gezeigt, da hierin auch die schnelle An- oder Auskopplung möglich war, wenn die Anlagen für verschiedene Experimente umgebaut wurden. Vor allem für die Untersuchung des Quantum Dot Prozesses war es außerdem hilfreich die Prozesssteuerung bereits in Phase 2 zu implementieren. Das Prozessleitsystem konnte so zusammen mit dem Prozess wachsen und

## Fazit

entwickelt werden. Daneben wurde die Variation der Parameter vereinfacht und die zeitnahe Prozessüberwachung möglich. Dadurch konnte umgehend verhindert werden Parameterwerte einzustellen, welche zu Misserfolgen führten.

Durch die Nutzung der Mikrofluidik und der Prozessentwicklungsstrategie war es möglich die bearbeiteten Prozesse schrittweise voranzutreiben. Innerhalb von drei Jahren war es somit möglich Anlagen für drei Produkte zu entwerfen und aufzubauen. Auch wenn die Entwicklung der drei Synthesen noch nicht vollständig abgeschlossen ist, konnte dennoch ein großer Fortschritt für diese Verfahren erzielt werden.