



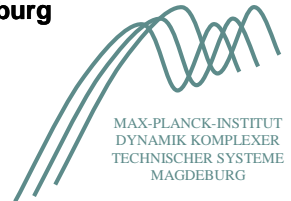
Nanopartikel - Kleine Teilchen mit großer Wirkung

Lehrstuhl Systemverfahrenstechnik

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Fachgruppe Physikalisch-Chemische Prozesstechnik

Max Planck Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme Magdeburg



Max Planck Institut Magdeburg

Gliederung



MAX-PLANCK-GESellschaft

- Was sind Nanopartikel?
- Wozu brauchen wir Nanopartikel?
- Wie kann man Nanopartikel herstellen?

- Mikroemulsionstropfen als Nanoreaktoren
- Fällung in Mikroemulsionen
- Monte Carlo Simulationen (MCS) und Populationsbilanzen (PBM) – Werkzeuge der Theorie
- Forschungsziel: Entwicklung einer modellbasierten Prozessführung

Was sind Nanopartikel?



MAX-PLANCK-GESellschaft

Kurze Geschichte der Nanotechnologie

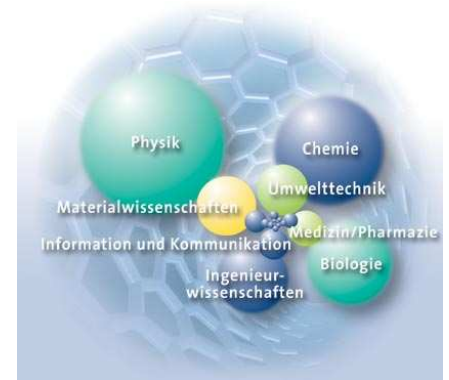
• R.P. Feynmann ("Vater der Nanotechnologie") hielt 1959 auf einem Kongress den visionären Vortrag "There's plenty of room at the bottom"



• N. Taniguchi schlug 1974 den Begriff Nanotechnologie vor, um Herstellungs-methoden im Nanometerbereich zu beschreiben

• G. Binnig und H. Rohrer entwickeln 1981 das Rastertunnelmikroskop (STM) und legen einen wichtigen Grundstein für die Erforschung des "Nanokosmos"

• "Nanotechnologie" gilt heute als eine der interdisziplinären Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts

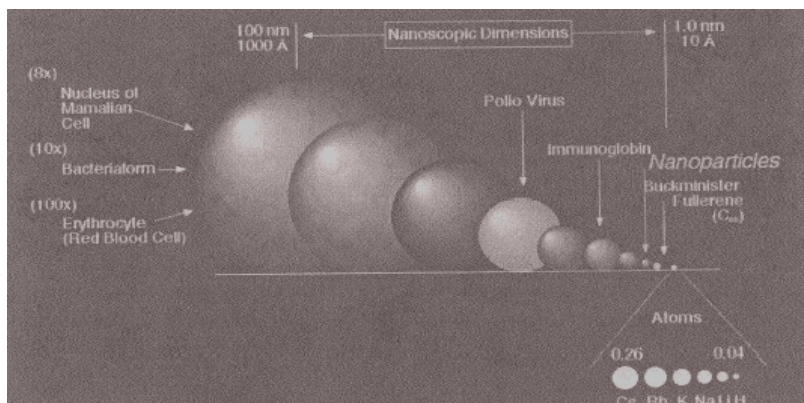


Was sind Nanopartikel?

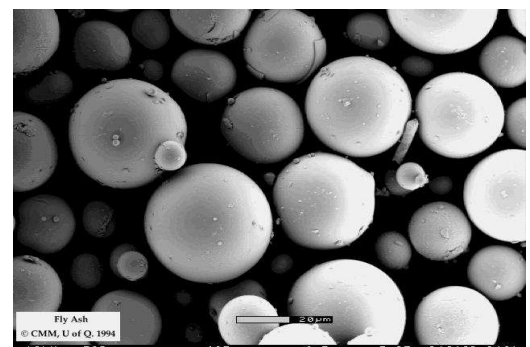


MAX-PLANCK-GESellschaft

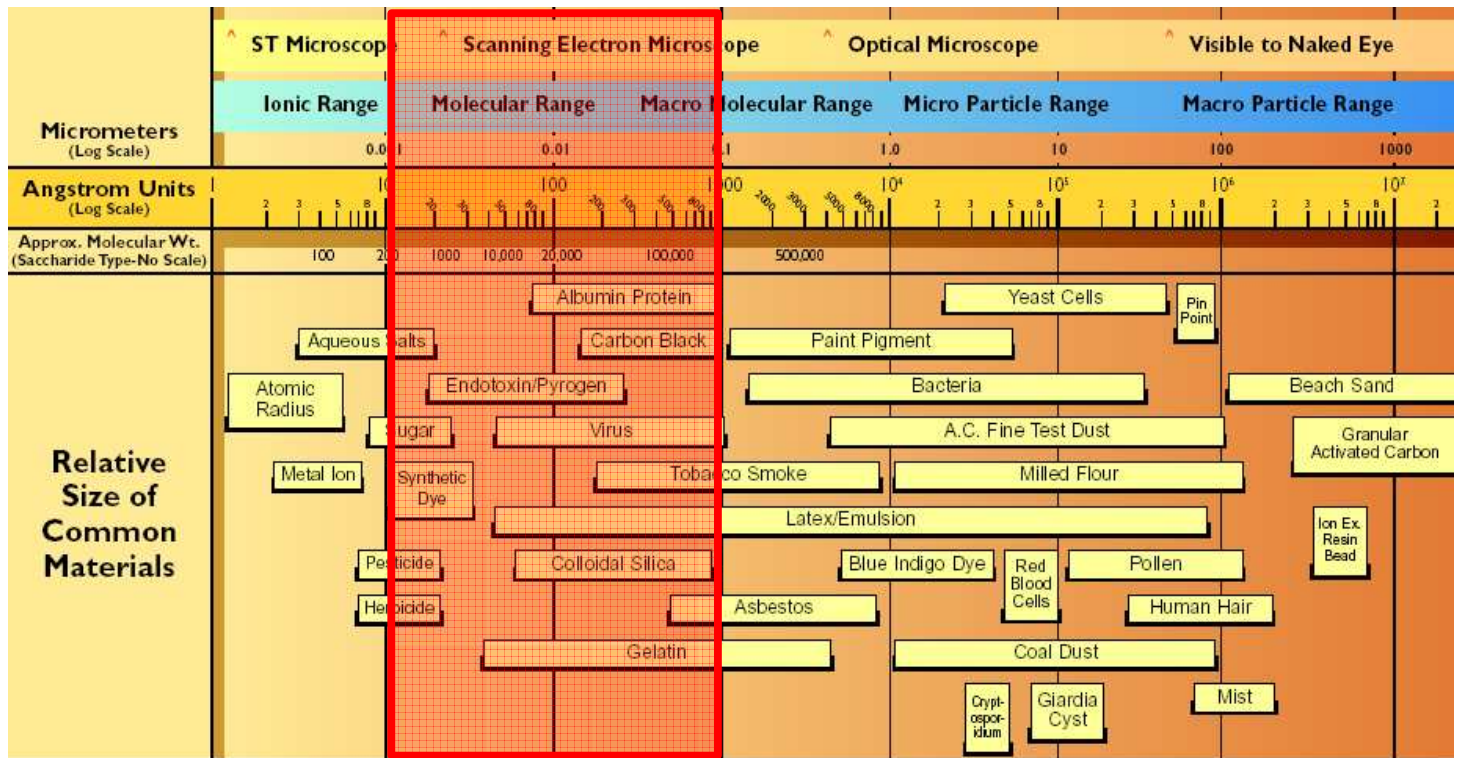
- "Nano" ist das griechische Wort für Zwerg, Nanometer: $1 \text{ nm} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
- Nanopartikel (1-100 nm) messen nur wenige Millionstel eines Millimeters, also weniger als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts (ca. 400-800 nm)
- tausende runde Nanopartikel würden auf dem Durchmesser eines menschlichen Haares Platz finden



K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley-Interscience, 2001



Was sind Nanopartikel?

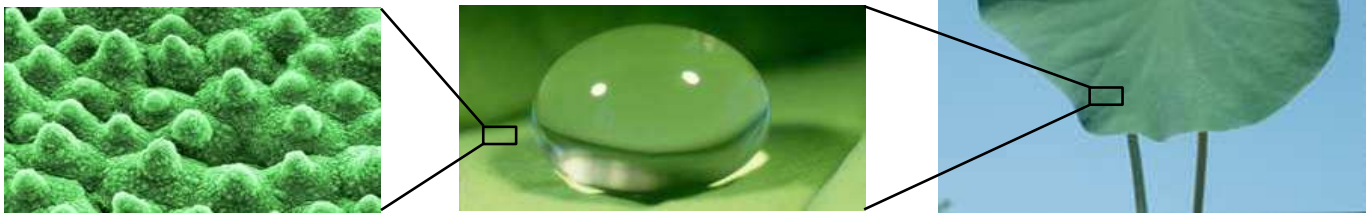


Wozu brauchen wir Nanopartikel?

Spiegel mit **Anti-Beschlag-Nanobeschichtung**

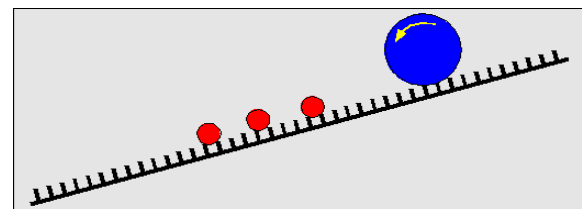
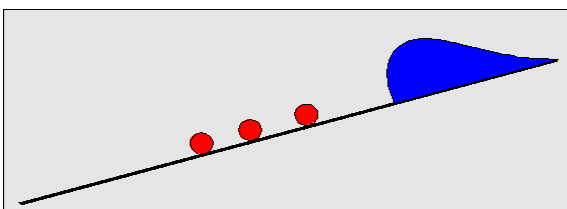
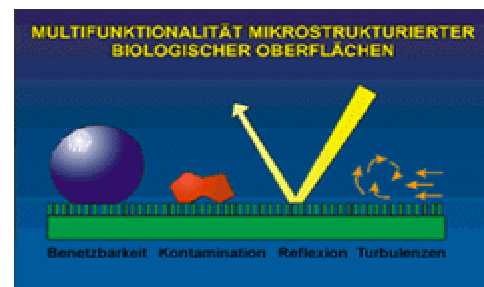
Beispiel Lotuseffekt

- selbstreinigende Blattoberfläche aufgrund noppenartiger Nanostruktur
- Reduzierung der Kontaktfläche zwischen Wasser- oder Schmutzpartikeln und dem Blatt



Beispiel Lotuseffekt

- Nutzung dieses Effekts für technische Oberflächen
- ◆ kratzfeste Schichten auf Autoscheiben
- ◆ Multifunktionslacke
- ◆ funktionale Bekleidung
- ◆ sensorische Verpackungen
- ◆ Leichtbaustoffe



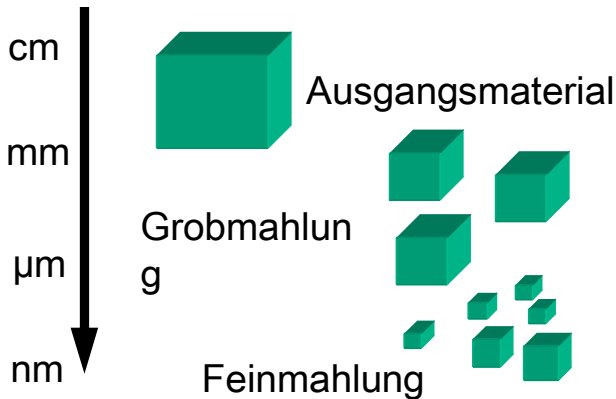
Wie kann man Nanopartikel herstellen?



MAX-PLANCK-GESSELLSCHAFT

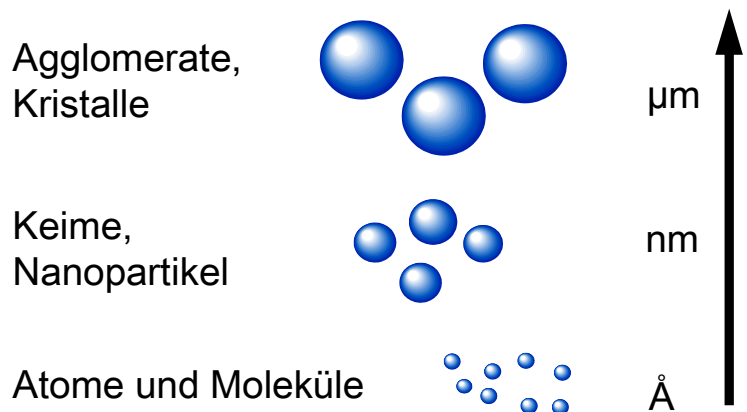
Top-Down

- Mahlen
- Zerkleinern
- Dispergieren



Bottom-Up

- Gasphasensynthese
- Flüssigphasensynthese:
 - Kristallisation
 - Fällung
 - **Mikroemulsionsfällung**



Wie kann man Nanopartikel herstellen?

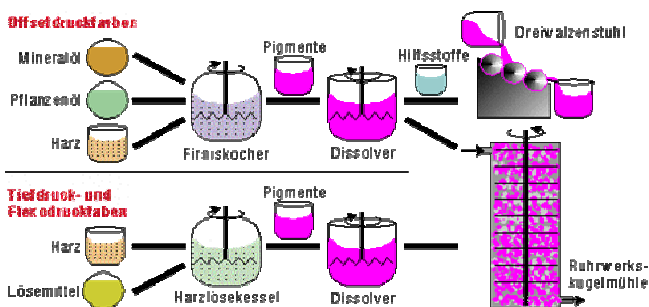


MAX-PLANCK-GESSELLSCHAFT

Top-Down

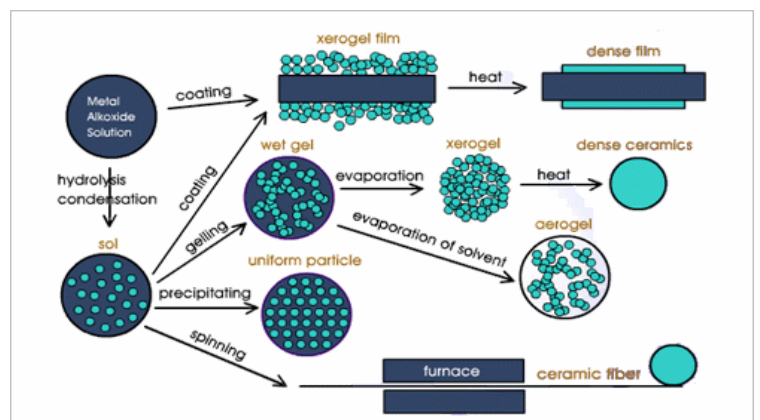
Mechanische Zerkleinerungsverfahren

- Nassmahlung
- Prallverfahren

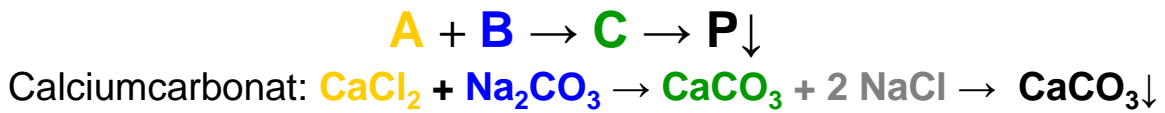


Bottom-Up

- Sol-Gel-Methoden
- Nasschemische Methoden
- **Fällung in Emulsionen**



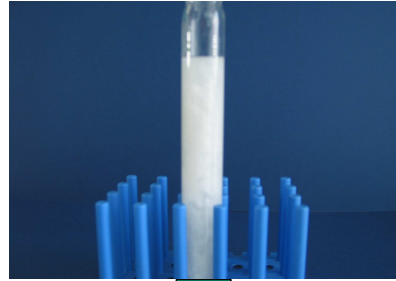
Fällung



+

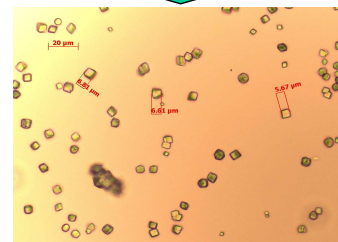


→



Film

- Partikelgröße im Mikrometer-Bereich
- relativ breite Partikelgrößenverteilung



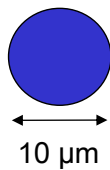
Weniger ist mehr!

Verkleinerung des Reaktionsvolumens!



Emulsionstropfen als Reaktoren!

(z.B. Reaktandenkonzentration im Wassertropfen 0.1 mol/l und Partikeldichte von CaCO_3 2.2g/cm³)



10 µm

$$V \approx 5 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3$$

$$N_{\text{Moleküle}} \approx 30 \cdot 10^9$$

$$d_{\text{Partikel}} \approx 1.6 \mu\text{m}$$



1 µm

$$V \approx 5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3$$

$$N_{\text{Moleküle}} \approx 30 \cdot 10^6$$

$$d_{\text{Partikel}} \approx 160 \text{ nm}$$



100 nm

$$V \approx 5 \cdot 10^{-22} \text{ m}^3$$

$$N_{\text{Moleküle}} \approx 30.000$$

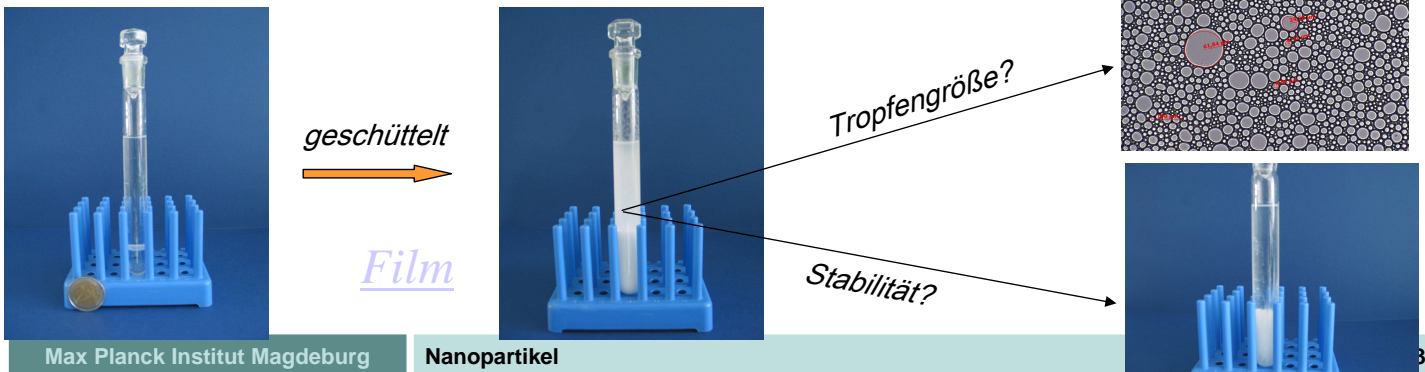
$$d_{\text{Partikel}} \approx 16 \text{ nm}$$

Emulsion als Tropfensysteme

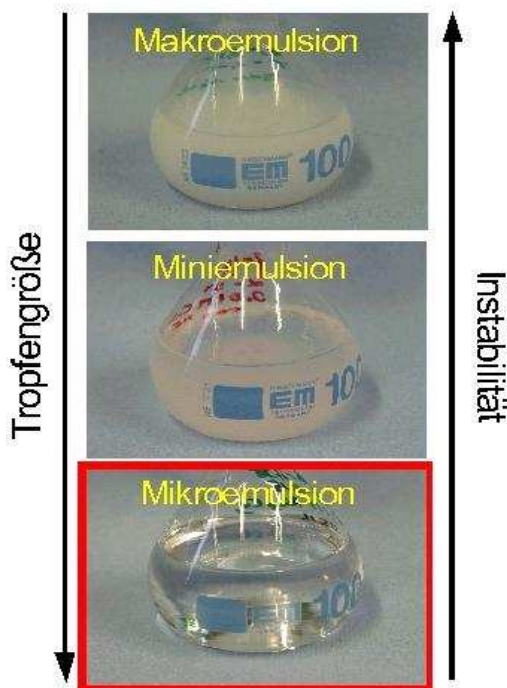
Nichtmischbare Flüssigkeiten: Öl und Wasser (hier 85% Cyclohexan und 15% Wasser)



Nichtmischbare Flüssigkeiten und Tenside (hier 2% Marlipal O13/40)



Emulsionstropfen als Nanoreaktoren

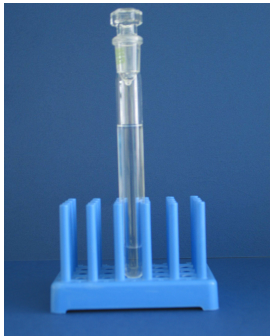


Mikroemulsionen – Eigenschaften

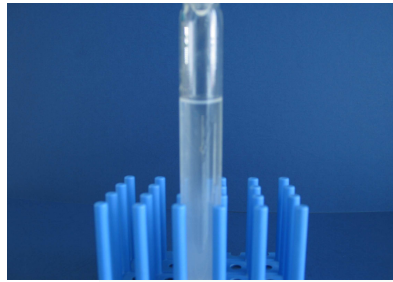
- spontane Bildung
- thermodynamisch stabil
- optisch klar Mischung
- mikroskopisch homogen
- sehr große interne Oberfläche
- niedrige Grenzflächenspannung
- Tropfendurchmesser: 5 nm – 100 nm
- monodisperse Tropfenpopulation

Mikroemulsion (=Nanotropfen!)

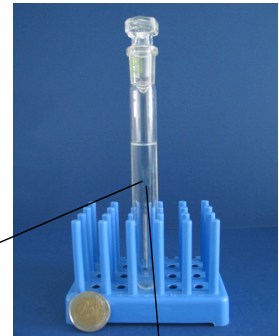
Jetzt 70% Cyclohexan, 10% Wasser und 20% Marlipal O13/40:



leicht geschüttelt



1min warten



Filme

Cryo-TEM

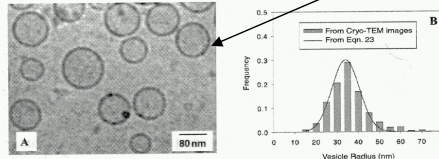
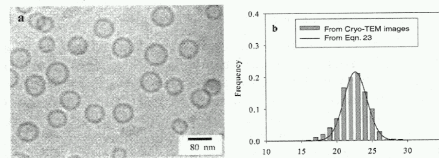
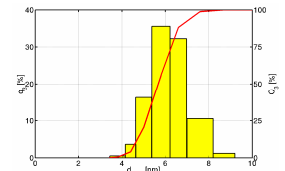


Figure 10 (A) Cryo-TEM image of 0.3/0.7/99% by wt CTAB/SOS vesicles in water and the histogram (B) of their size distributions. The solid line is a fit to the size distribution predicted by a mass-action model [i.e., Eq. (23)] using a spontaneous curvature, determined to be 37 nm, and an elastic constant $K = 0.7k_B T$ as fitting parameters.



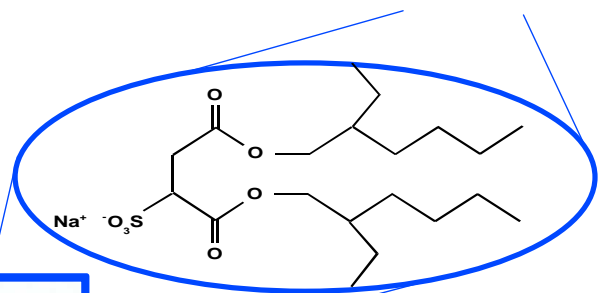
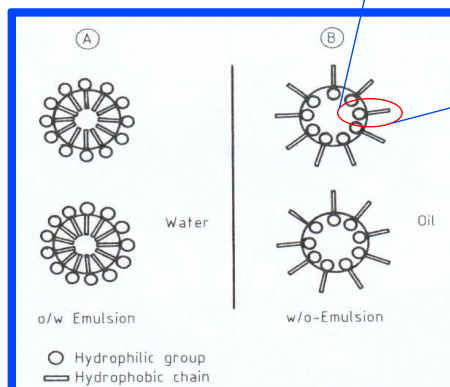
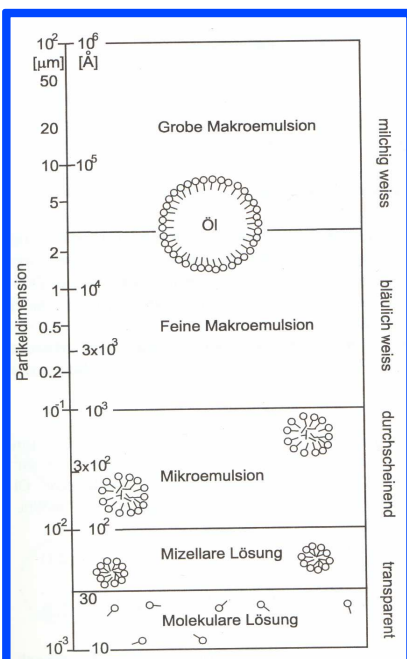
Dynamische Lichtstreuung



- Tropfen im Nanometerbereich
- thermodynamisch stabil
- Tropfenaustausch nutzbar für Reaktionsschema!

Mikroemulsionstropfen als Nanoreaktoren

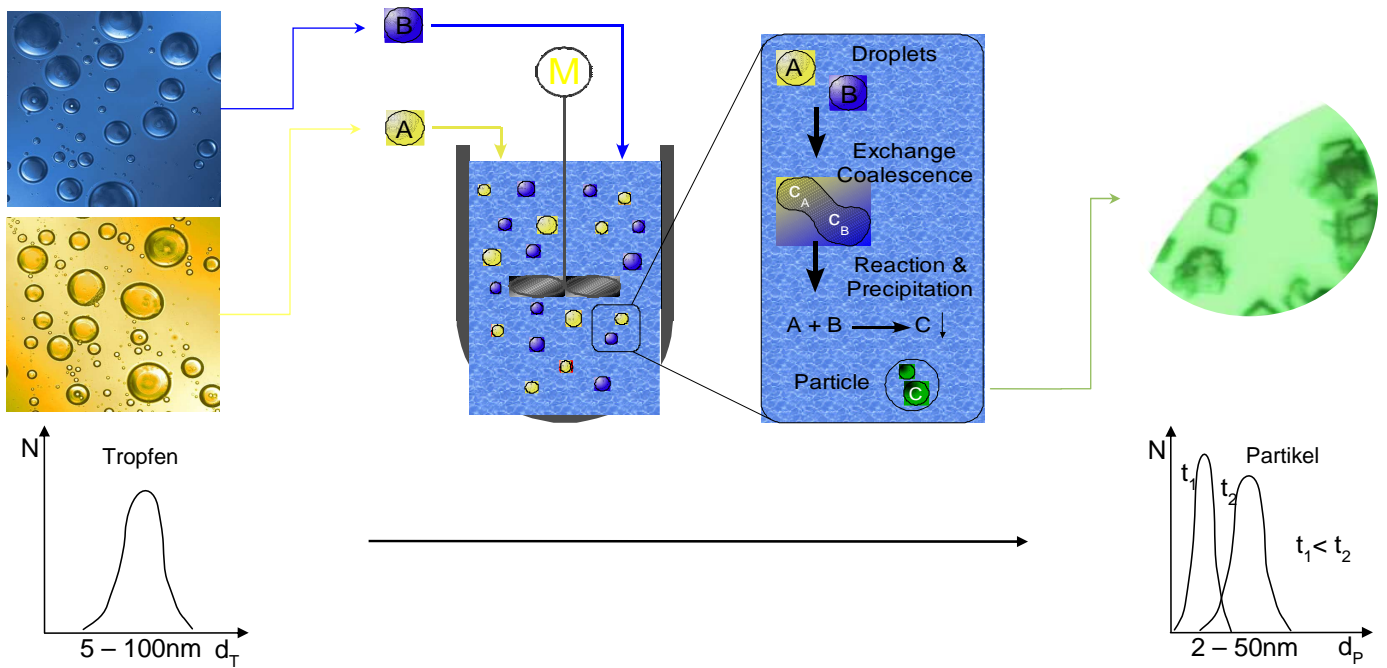
Emulsion – zwei unter normalen Umständen nicht mischbare Komponenten (allg. Wasser und Öl) und ein Tensid



Tensidmolekül (Amphiphile)

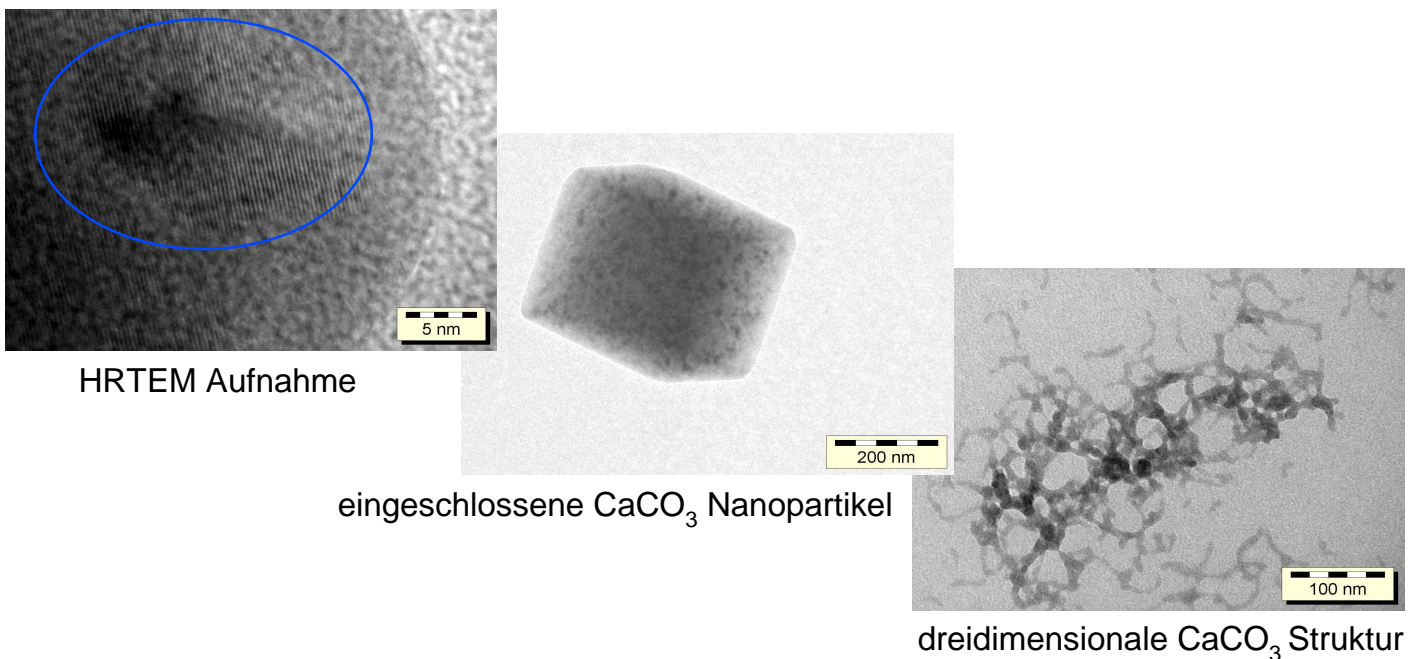
- hydrophobe (lipophile) Kette
- hydrophile Kopfgruppe

Partikelbildungsmechanismus in Mikroemulsionstropfen



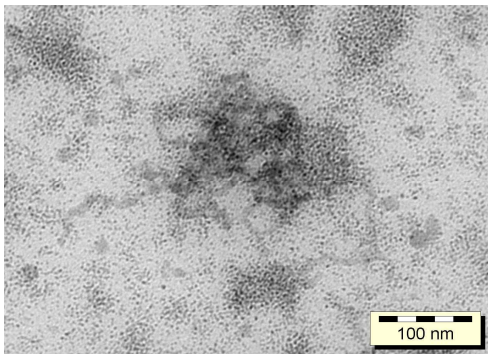
Fällung in Mikroemulsionen

Erste Ergebnisse von Fällungsexperimenten in Mikroemulsionen



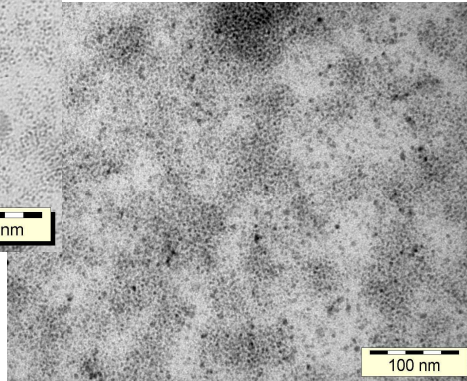
Einfluß der Standzeit auf die Partikelgröße

0.5 h Standzeit

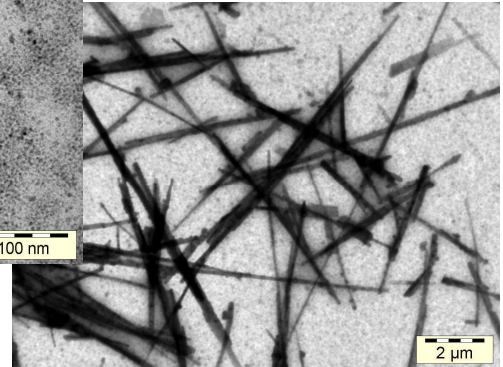


$\alpha = 0.92$, $\gamma = 0.15$, Eduktkonzentration 0.1 mol/l

4 h Standzeit



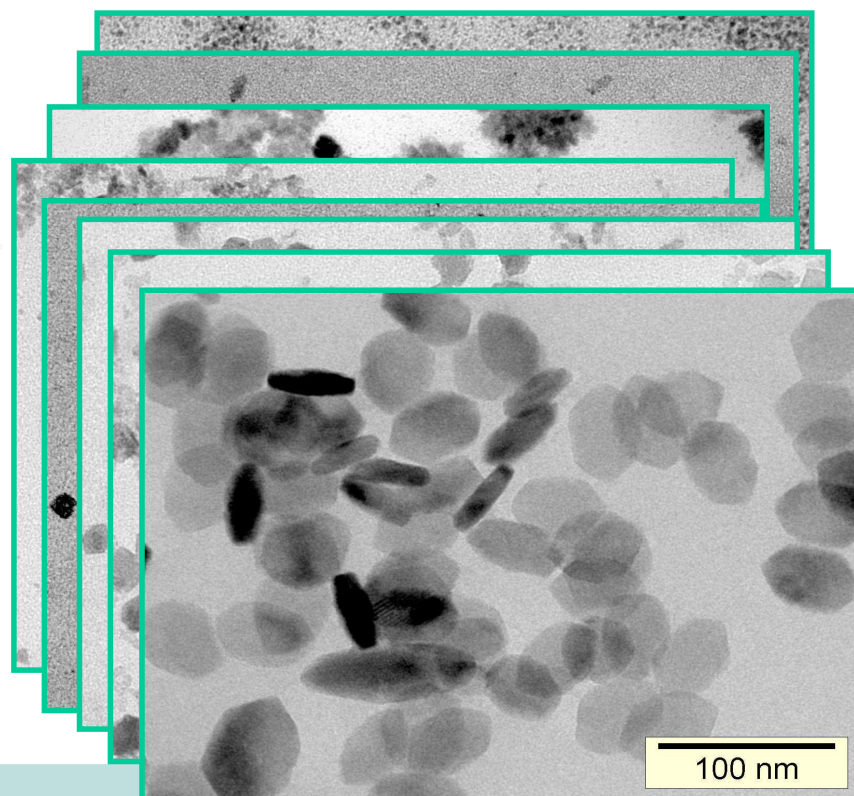
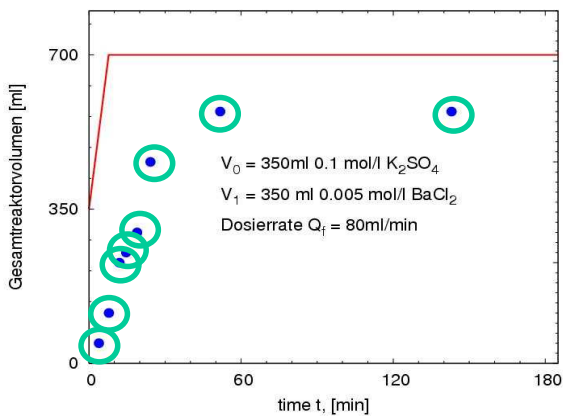
24 h Standzeit



Resultat

- unverändertes Bild für circa 4 h
- nach 24 h wurden stäbchenförmige Partikel gebildet

Dynamische Experimente zur Partikelbildung



Monte-Carlo Simulationen (MCS)

- dynamische Simulation statistischer Prozesse über Wahrscheinlichkeitsverteilungen
- basieren auf **Zufallszahlen**
- Woher bekommt man welche?



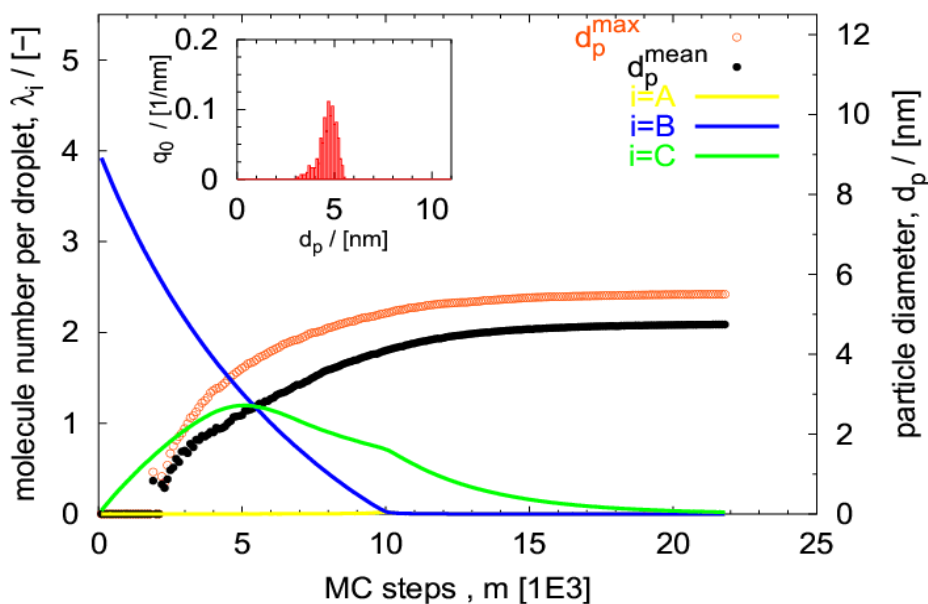
1. Monte-Carlo: zu teuer!
2. Lotto-Zahlen: zu wenig!
3. Computer: Haben wir!

– Pseudo-Zufallszahlen (www.random.org)

Vorteil: identische Wiederholung möglich

Nachteil: nicht wirklich zufällig, da mathematisch erzeugt

Dynamische Monte Carlo Simulation

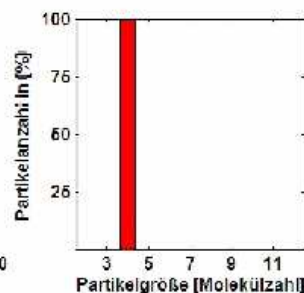
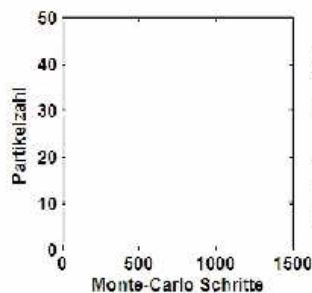
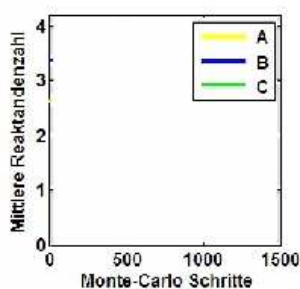
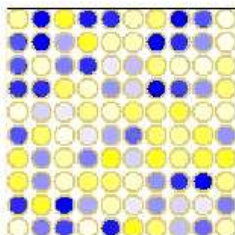


- Vergleiche mit Experimenten zur **dynamischen** Partikelentstehung
- Keimbildungskinetik mit Gibbs-Thompson-Ansatz
- Partikelauflösung ist wichtig
- Molekulare Simulationen der Partikelbildung notwendig

Computer-Simulation des Ü-Ei-Computers

Wichtige Prozessparameter

- Aktuelle Monte-Carlo-Schrittzahl: 5
- Aktuelle Partikelzahl: 1
- Anzahl aller Tropfen: 100
- Mittlere Anfangskonzentration von A und B: 3.0
- Minimalanzahl von C für die Partikelbildung: 3

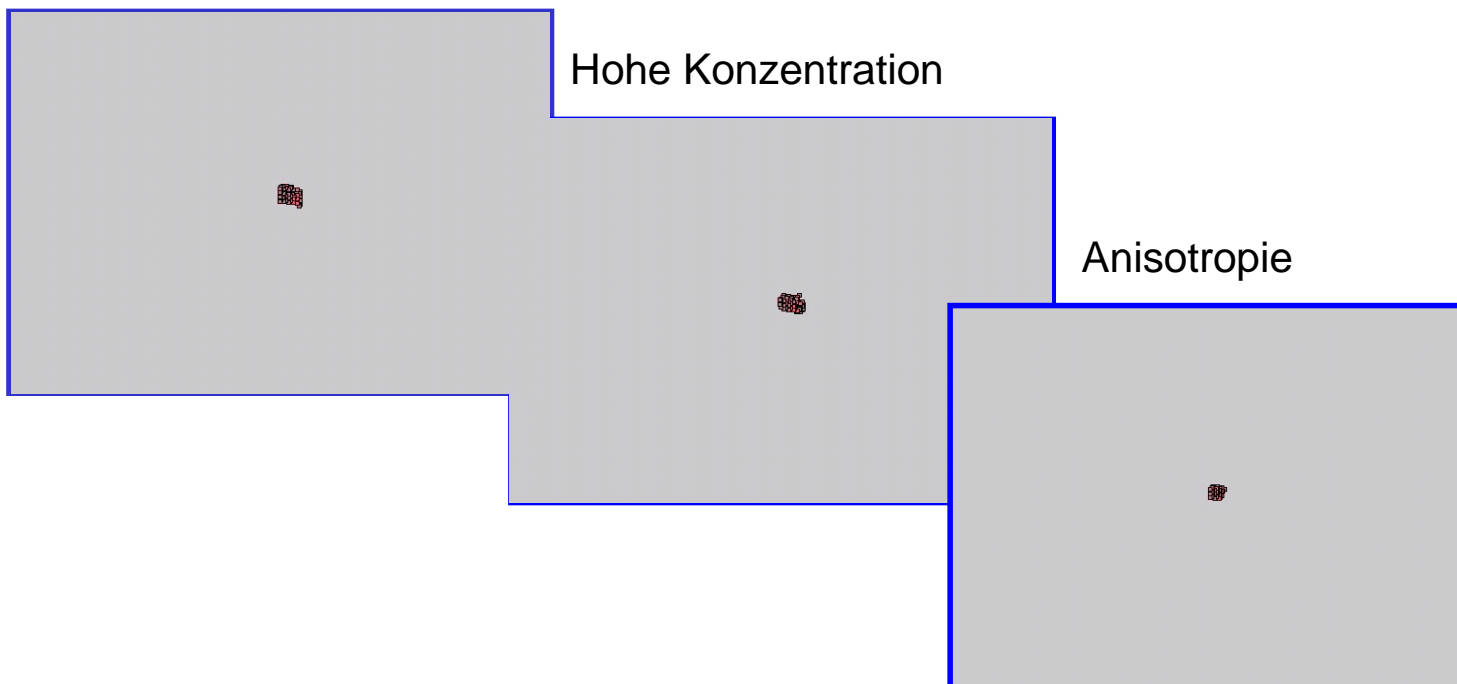


Simulation der Kristallbildung

Niedrige Konzentration

Hohe Konzentration

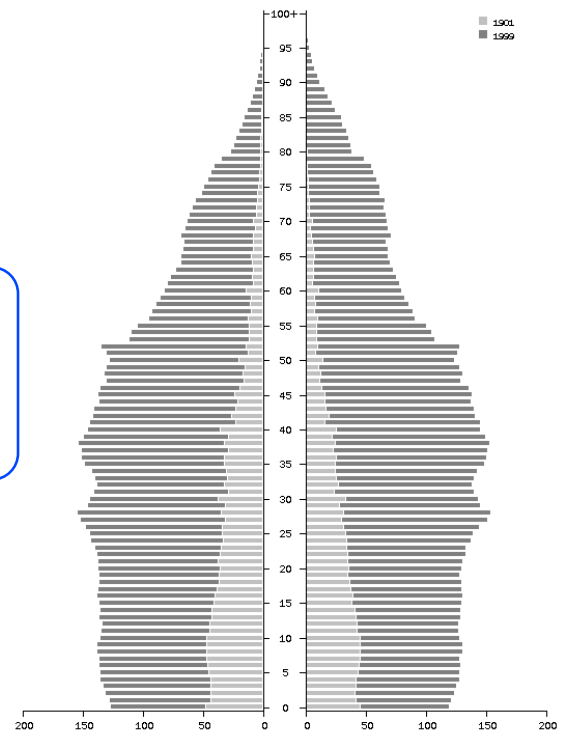
Anisotropie



Populationsbilanzen

- Menschen (Alter, Einkommen usw)
- Polymermoleküle (Molmasse)
- biologische Zellen (Alter, Größe)
- Feststoffpartikel (Größe, Zusammensetzung)

Problemstellungen der Verfahrenstechnik



Populationsbilanzen

- Bilanz für Tropfen ohne Partikel ($N_P = 0$):

$$\frac{df(0,t)}{dt} = - \sum_{i=N_{crit}}^{N_{l,max}} \sum_{j=N_{crit}}^{N_{l,max}} P_{2D}^{eq}(i,j,t) \cdot r_{nuc}(i,j) \cdot \frac{V_W(t)}{N_{M,0}} + \frac{N_{feed}(t)}{N_{M,0}}$$

- Bilanz für Tropfen mit Partikeln ($N_P \geq N_{crit}$):

$$\frac{df(N_P,t)}{dt} = \left[\sum_{i=0}^{N_{l,max}} P_{2D}^{eq}(N_P+i, N_P, t) \cdot r_{nuc}(N_P+i, N_P) + \sum_{i=1}^{N_{l,max}} P_{2D}^{eq}(N_P, N_P+i, t) \cdot r_{nuc}(N_P, N_P+i) \right] \cdot \frac{V_W(t)}{N_{M,0}} + \sum_{i=1}^{N_{l,max}} \sum_{j=1}^{N_{l,max}} P_{2D}^{eq}(i,j,t) \cdot r_{gro}(i,j) \cdot \left[\frac{f(N_P-1,t)}{\Delta d_{P,N_P-1}} - \frac{f(N_P,t)}{\Delta d_{P,N_P}} \right]$$

$N_P = N_{crit}, \dots, N_{l,max}$

- Herstellung von Nanopartikeln mit definierten Eigenschaften
- Einbindung von on-line Partikelmesstechnik zur Prozesskontrolle
- Entwicklung von theoretischen Modellen für die Partikelbildung in Mikroemulsionen
- Modellvalidierung
- Modellbasierte Regelungskonzepte für den vorgestellten Prozess



- www.nanomat.de, Kompetenznetz (Industrie, Hochschule, Forschungseinrichtungen)
- www.foresight.org, Nanotechnologie, Visionen usw.
- www.nanotruck.net, BMBF Initiative