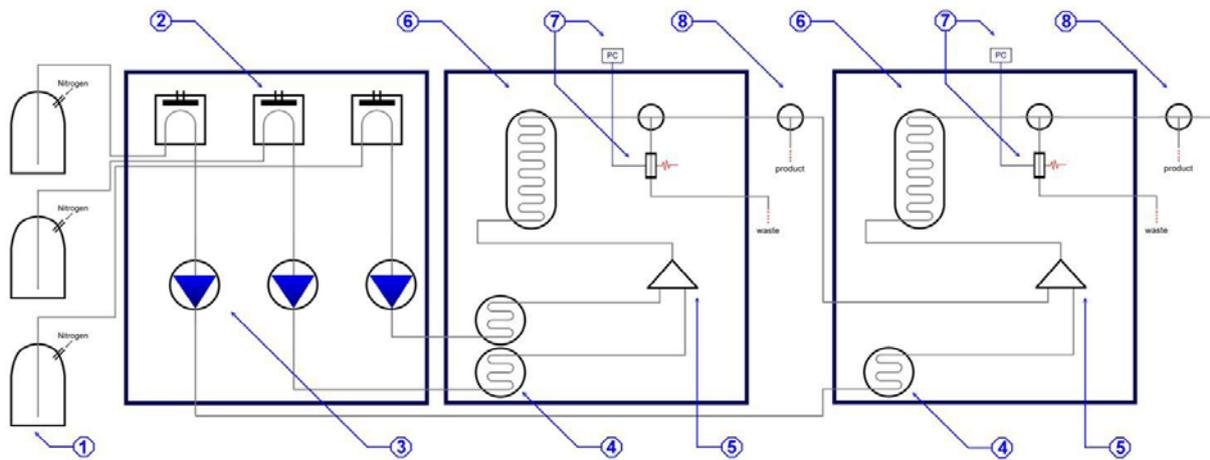


Aufbau und Charakterisierung einer mikroreaktionstechnischen Anlage zur Produktion von Nanopartikeln



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Jan-Steffen Niehaus

aus Koblenz

Hamburg 2012

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde von Oktober 2004 bis Dezember 2007 am Institut der Physikalischen Chemie der Universität Hamburg, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Horst Weller angefertigt.

1. Gutachter Prof. Dr. Horst Weller
2. Gutachter Prof. Dr. Alf Mews

Datum der Disputation: 31.08.2012

1	Einleitung	1
2	Theorie	2
2.1	Die besonderen Eigenschaften nanokristalliner Teilchen	2
2.2	Metallorganische Synthese	5
2.3	Halbleiter Nanopartikel	9
2.3.1	Grundlagen	9
2.3.2	Der Größenquantisierungseffekt und seine Auswirkungen	11
2.3.3	Optische Eigenschaften	14
2.3.4	Kern-Schale-Nanopartikel	18
2.4	Magnetische Nanopartikel	21
2.4.1	Grundlagen	21
2.4.1.1	Diamagnetismus	22
2.4.1.2	Paramagnetismus	23
2.4.1.3	Ferromagnetismus	23
2.4.1.4	Antiferromagnetismus	26
2.4.1.5	Ferrimagnetismus	26
2.4.2	Magnetische Anisotropie	27
2.4.3	Magnetismus bei Nanopartikeln	28
2.5	Chemische Reaktoren	32
2.5.1	Diskontinuierliche Reaktoren	32
2.5.2	Kontinuierliche Reaktoren	33
2.5.3	Halbkontinuierliche Reaktoren	34
2.5.4	Ideale Reaktoren	34
2.5.4.1	Absatzweise betriebener Rührkesselreaktor (RK)	35
2.5.4.2	Kontinuierlich betriebener idealer Rührkesselreaktor (kRK)	36
2.5.4.3	Ideales Strömungsrohr (SR)	38
2.5.4.4	Kaskade kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktoren	39
2.5.5	Verweilzeit-Verteilung	40
2.5.5.1	Messung der Verweilzeit	41
2.5.5.1.1	Pulsfunktion	41
2.5.5.1.2	Sprungfunktion	42
2.5.5.1.3	Beliebige Eingangsfunktion	43
2.5.5.2	Verweilzeit-Verteilung von idealen Reaktoren	43
2.5.5.2.1	Absatzweise betriebener Rührkessel	43
2.5.5.2.2	Kontinuierlich betriebener Rührkessel	44
2.5.5.2.3	Strömungsrohr	45
2.5.6	Reale Reaktoren	45
2.5.7	Verweilzeitverteilung realer Reaktoren	46
2.5.7.1	Rührkesselkaskade/Zellenmodell	46
2.5.7.2	Dispersionsmodell	48
2.5.7.3	Strömungsrohr mit laminarem Strömungsprofil	49
2.5.7.4	Reales Strömungsrohr	52
2.6	„Statistical experimental design“	53
3	Aufgabenstellung	56
4	Ergebnisse und Auswertung	57
4.1	Reaktorlayout	57
4.1.1	Wahl des Reaktortypen	57
4.1.2	Aufbau des Reaktors	60
4.1.2.1	Reaktor 1	60
4.1.2.2	Reaktor 2	62
4.1.2.3	Reaktor 3	65
4.2	Verweilzeitverteilung	68
4.2.1	Reaktor 1	69
4.2.2	Reaktor 2	75

4.2.3	Reaktor 3	81
4.2.4	Vergleich der Reaktoren	86
4.2.5	Segmented Flow	87
4.3	CdSe-Nanopartikel	92
4.3.1	Materialeigenschaften	92
4.3.2	Entwicklung einer geeigneten Synthese	93
4.3.3	CdSe-Synthese im Reaktor	95
4.3.3.1	Erste Reaktion	95
4.3.3.2	Variation der Flussgeschwindigkeit	97
4.3.3.3	Variation der Mischtemperatur	99
4.3.3.4	Variation der Wachstumstemperatur	102
4.3.3.5	Variation der Vorheizofentemperatur	104
4.3.3.6	Variation des Cd/Se-Verhältnisses	107
4.3.3.7	Variation des Lösungsmittelanteils	108
4.3.3.8	Reproduzierbarkeit	110
4.3.3.9	Untersuchung der Einflussgrößen durch „factorial design“	111
4.3.3.9.1	Auswertung der Einflüsse auf den Teilchendurchmesser	115
4.3.3.9.2	Auswertung der Einflüsse auf die Größenverteilung	121
4.3.3.10	Berechnung der CdSe-Eigenschaften durch Doehrlert Netzwerk	127
4.3.3.10.1	Berechnung der mittleren Teilchengrößen	131
4.3.3.10.2	Berechnung der Größenverteilung	134
4.3.3.10.3	Vergleich Ergebnis für Größe und Größenverteilung	140
4.3.3.11	2. Doehrlert Netzwerk	141
4.3.3.11.1	Berechnung des mittleren Teilchendurchmessers	144
4.3.3.11.2	Berechnung der Größenverteilung	148
4.3.3.11.3	Vergleich Ergebnis für Größe und Größenverteilung	152
4.3.3.11.4	Berechnung der relativen Fluoreszenz-Quantenausbeute	154
4.4	NiPt-Nanopartikel	158
4.4.1	Materialeigenschaften	158
4.4.2	Entwicklung einer geeigneten Synthese	158
4.4.2.1	Variation des Lösungsmittels	159
4.4.2.2	Einstellung der Konzentrationsverhältnisse	161
4.4.3	NiPt-Synthese im Reaktor	162
4.4.3.1	Variation der Flussrate	162
4.4.3.2	Variation der Reaktionstemperatur	163
4.4.3.3	Variation des Ni/Pt-Verhältnisses	164
4.4.3.4	Doehrlert Netzwerk	165
4.4.3.4.1	Berechnung der mittleren Teilchengrößen	169
4.4.3.4.2	Berechnung der Größenverteilung	174
4.4.3.4.3	Vergleich Ergebnis für Größe und Größenverteilung	179
4.5	PbTe-Nanopartikel	182
4.5.1	Materialeigenschaften	182
4.5.2	Entwicklung einer geeigneten Synthese	183
4.5.2.1	Variation des Lösungsmittels	184
4.5.2.2	Einstellung der Konzentrationsverhältnisse	185
4.5.3	PbTe-Synthese im Reaktor	187
4.5.3.1	Variation der Flussrate	187
4.5.3.2	Variation der Ofentemperatur	188
4.5.3.3	Variation der Mischchiptemperatur	189
4.5.3.4	Variation des Pb/Te-Verhältnisses	191
4.5.4	Zusammenfassung	192
4.6	CdSe/CdS Kern-Schale Nanopartikel	193
4.6.1	Materialeigenschaften	193
4.6.2	Entwicklung einer geeigneten Synthese	193
4.6.2.1	Einstellen der Konzentrationsverhältnisse	194
4.6.3	CdSe/CdS-Partikel im Reaktor	196
4.6.3.1	Einfluss der Temperatur	196
4.6.3.2	Einfluss des Mischverhältnisses	198
4.6.4	Zusammenfassung	199

5	Zusammenfassung	200
6	Summary	201
7	Experimenteller Teil	203
7.1	Messung der Verweilzeitverteilungen	203
7.2	Präparationsmethoden	204
7.2.1	Chemikalien	204
7.2.2	Synthese der CdSe-Nanopartikel	204
7.2.2.1	Darstellung der Selen-Lösung (AVV1)	204
7.2.2.2	Darstellung der Cadmium-Lösung (AVV2)	204
7.2.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kolbensynthese (AVV3)	204
7.2.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktorsynthese (AVV4)	205
7.2.3	Synthese der NiPt-Nanopartikel	205
7.2.3.1	Darstellung der Platin-Lösung für Ausgangsreaktion (AVV5)	205
7.2.3.2	Darstellung der Nickel-Lösung für Ausgangsreaktion (AVV6)	205
7.2.3.3	Darstellung der Nickel-Lösung für Reaktorreaktion (AVV7)	205
7.2.3.4	Darstellung der Platin-Lösung für Reaktorreaktion (AVV8)	206
7.2.3.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kolbensynthese (AVV9)	206
7.2.3.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktorsynthese (AVV10)	206
7.2.4	Synthese der PbTe-Nanopartikel	207
7.2.4.1	Darstellung der Blei-Lösung für Ausgangsreaktion (AVV 11)	207
7.2.4.2	Darstellung der Tellur-Lösung für Ausgangsreaktion (AVV 12)	207
7.2.4.3	Darstellung der Blei-Lösung für Reaktorreaktion (AVV 13)	207
7.2.4.4	Darstellung der Tellur-Lösung für Reaktorreaktion (AVV 14)	207
7.2.4.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kolbensynthese (AVV 15)	208
7.2.4.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktorsynthese (AVV16)	208
7.2.5	Synthese der CdSe/CdS-Kern-Schale-Nanopartikel	208
7.2.5.1	Darstellung der Schwefellösung für Kolbenreaktion (AVV17)	208
7.2.5.2	Darstellung der Schwefellösung für Reaktorreaktion (AVV18)	208
7.2.5.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kolbensynthese (AVV19)	209
7.2.5.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktorsynthese (AVV20)	209
7.2.6	Aufarbeitung der Partikel (AVV21)	209
7.3	Charakterisierungsmethoden	210
7.3.1	UV-VIS Absorptionsspektroskopie	210
7.3.2	Fluoreszenzspektroskopie	211
7.3.3	Röntgendiffraktometrie	211
7.3.4	Lichtstreuung	213
7.3.5	Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)	213
8	Literatur	215
9	Anhang	219
9.1	Abkürzungsverzeichnis	219
9.2	Chemikalien	221
9.3	Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge	223
9.4	Danksagung	229
9.5	Lebenslauf	231
9.6	Erklärung	233

1 Einleitung

Die Synthese und Charakterisierung von Nanokristallen ist ein in dem letzten Jahrzehnt sehr intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet. Bei Nanokristallen handelt es sich um kristalline Objekte, deren Ausdehnung in mindestens zwei Dimensionen kleiner als 100 nm ist.^[1] Aufgrund der daraus resultierenden geringen Anzahl an Atomen, aus denen Nanopartikel aufgebaut sind, sind diese Teilchen im Übergangsbereich vom Atom bzw. Molekül zum unendlich ausgedehnten Festkörper angesiedelt. Daher zeigt sich, dass elektronische, optische, strukturelle und thermodynamische Eigenschaften von den Kristallitdimensionen abhängig sein können und sich daher mit dem Radius verändern.^[2-7]

Aufgrund der sich hieraus ergebenden einzigartigen Materialeigenschaften steigt auch die Nachfrage nach Nanopartikeln aus dem wissenschaftlichen sowie aus dem wirtschaftlichen Bereich stetig an. Für die Anwender ist es hierbei besonders wichtig, dass die Kosten der Nanopartikel – zurzeit 530 Euro für ein Kit bestehend aus unterschiedlich großen CdSe-Nanopartikeln, je 25 mg oder 170 Euro für 10 mg CdSe/ZnS-Kern-Schale-Partikel^[8] - gesenkt und das die Partikel mit reproduzierbarer Qualität geliefert werden können. Für beide Anforderungen ist eine Automatisierung des Produktionsprozesses unumgänglich, da der bis heute angewandte batch-Prozess arbeitsintensiv und daher teuer ist und zudem stark von schwankenden Parametern beeinflusst wird.

Im Folgenden soll zuerst verdeutlicht werden, warum Nanopartikel als Werkstoffe so interessant sind. Anschließend werden die Grundkenntnisse, die für das Verständnis eines automatisierten Prozesses nötig sind, erläutert.

2 Theorie

2.1 Die besonderen Eigenschaften nanokristalliner Teilchen

Nanopartikel unterscheiden sich allgemein von den makroskopischen Stoffen gleicher Zusammensetzung in grundlegenden „stoffspezifischen“ Eigenschaften wie Magnetismus, Bänderstruktur, Löslichkeit, Schmelztemperatur und vielem mehr.

Dabei sind vor allem zwei Faktoren für die Abhängigkeit der Eigenschaften von der Kristallitgröße verantwortlich: der mit fallendem Radius ansteigende Anteil an Atomen auf der Oberfläche verglichen zu der Zahl aller beteiligter Atome und Quanteneffekte, die durch die endliche Größe der Kristalle hervorgerufen werden.^[5]

Die Anzahl der Oberflächenatome ist in makrokristallinen Stoffen vernachlässigbar klein gegenüber der Zahl der Atome im Inneren der Phase. Bei Nanopartikeln steigt dieses Verhältnis jedoch mit fallendem Radius stark an. Befinden sich bei 10 nm großen Partikeln noch etwa 80% der Atome im Inneren, bestehen 2 nm große Partikel bereits zu etwa 80% aus Oberflächenatomen. Da Oberflächenatome eine höhere Energie als solche im Partikel besitzen, kann der Anteil der Oberflächenatome die Eigenschaften eines Festkörpers wesentlich beeinflussen. Somit verändern sich die Eigenschaften der Partikel mit dem Radius^[9].

Ein Beispiel ist die Veränderung der Schmelztemperatur mit der Größe des Kristalliten.^[5]

Wie in Abbildung 1 zu erkennen ist, nimmt die Schmelztemperatur von CdS-Nanopartikeln mit sinkendem Radius, also mit fallender Agglomerationszahl N , ab. Dieses Verhalten wurde sowohl bei Isolatoren als auch bei Halbleitern und Metallen beobachtet.^[10,11]

Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass die Oberflächenatome in der Regel nicht koordinativ abgesättigt sind und daher einen großen Teil der Gesamtenergie des Teilchens beisteuern. Steigt der Anteil an Oberflächenatomen, so nimmt also die Oberflächenenergie zu. Da die Oberflächen-

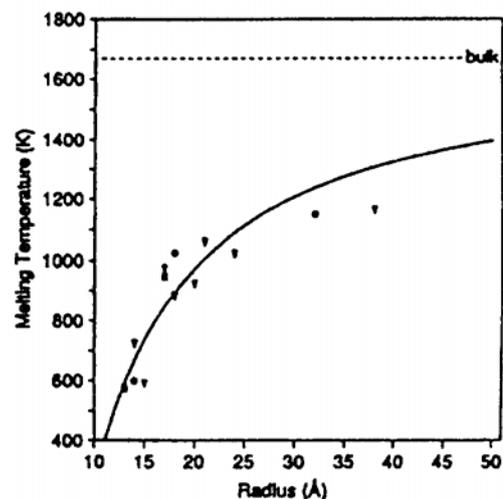


Abb. 1: Schmelztemperatur von CdS-Nanopartikeln^[12]

Besondere Eigenschaften

energie in der flüssigen Phase stets niedriger ist als in der festen, führt dies zu einem Absinken der Schmelztemperatur.^[5]

Es werden jedoch auch die fest-fest Phasenübergänge, also die Übergänge in andere Festkörperstrukturen, beeinflusst. So nimmt beispielsweise der benötigte Druck, um einen Übergang in eine Modifikation mit höherer Dichte zu erzwingen, mit fallendem Radius zu.^[13,14]

Dieser Effekt liegt darin begründet, dass es bei einem Wechsel der Kristallstruktur für die Oberflächenatome nicht mehr möglich ist, die energetisch günstigste Position einzunehmen. Da bei kleinen Teilchen relativ mehr Oberflächenatome vorliegen, nimmt der benötigte Druck für die Phasenumwandlung mit fallendem Radius zu.^[5]

Die Nanopartikel kristallisieren bei guter Präparation in einer definierten Form mit ausgeprägten Flächen.^[15,16] So kristallisieren beispielsweise CdSe- und NiPt-Nanoteilchen meist in hexagonalen Zinkblende-Struktur, während Bleitellurid unabhängig vom Radius in der Steinsalz-Struktur kristallisiert. Dies entspricht auch der Kristallstruktur von makrokristallinem PbTe.^[15]

Die Oberflächenbeschaffenheit der Nanokristalle beeinflusst jedoch nicht nur das Phasenverhalten, sondern auch die Löslichkeit. Bei kolloidalen Lösungen von Nanoteilchen werden diese Eigenschaften meist erheblich durch die Wahl des Stabilisators, in der Regel organische Moleküle wie Carbonsäuren, Diole, Thiole oder Amine, beeinflusst.^[18] Diese lagern sich auf der Oberfläche des Nanokristalls an und bilden somit das Bindeglied zwischen fester (Nanoteilchen) und flüssiger (Lösungsmittel) Phase.

Abbildung 2 zeigt die schematische Darstellung eines Nanopartikels mit seiner ihn umgebenden Ligandenhülle. Die Liganden ordnen sich dabei so an, dass die polare Kopfgruppe zum Nanoteilchen gerichtet ist, während die unpolare Kohlenstoffkette in die Lösung zeigt. Dadurch wird die Herstellung von kolloidalen Lösungen in organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Chloroform ermöglicht und das Aggregieren von Nanoteilchen verhindert.

Die Zusammensetzung auf der Oberfläche der Nanoteilchen lässt sich durch NMR-Experimente^[20,21] und durch Photoelektronenspektroskopie^[22,23] untersuchen.

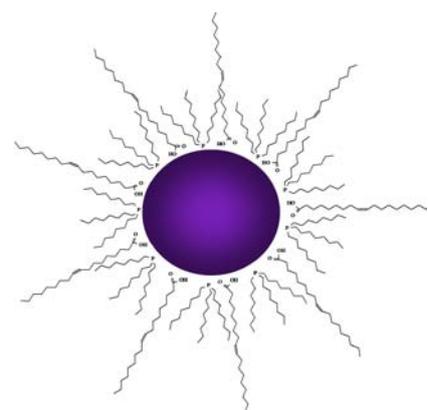


Abb. 2: Nanopartikel mit Ligandenhülle^[19]

Die Wahl des Stabilisators beeinflusst auch die Photostabilität der Probe. So sind beispielsweise mit Trioctylphosphinoxid (TOPO) bedeckte CdS- oder CdSe-Teilchen nicht stabil. Es findet unter Lichteinwirkung eine Oxidation des Chalkogenids an der Oberfläche statt (Photooxidation).^[24] Daher ist die Anwendbarkeit vieler Nanopartikel, besonders der II-VI-Halbleiter, eingeschränkt und es wird stark im Bereich der Oberflächenpassivierung beispielsweise durch Ligandenaustausch oder Umhüllung mit einer Schale eines anderen anorganischen Materials (Schalenwachstum) gearbeitet.

Der zweite Grund für die Veränderung insbesondere der optischen und magnetischen Eigenschaften der Materie mit dem Radius sind Quanteneffekte, die sich aufgrund der endlichen Dimensionen in Nanoteilchen auswirken. Dabei kann die räumliche Einschränkung entweder in allen drei Dimensionen („quantum dot“), in zwei Dimensionen („quantum wire“) oder auch nur in einer Dimension („quantum well“) vorliegen. Abbildung 3 zeigt diese verschiedenen Formen der räumlichen Eingrenzung, angefangen beim nicht beschränkten Festkörper (a) über „quantum well“ (b) und „quantum wire“ (c) zum „quantum dot“ (d).

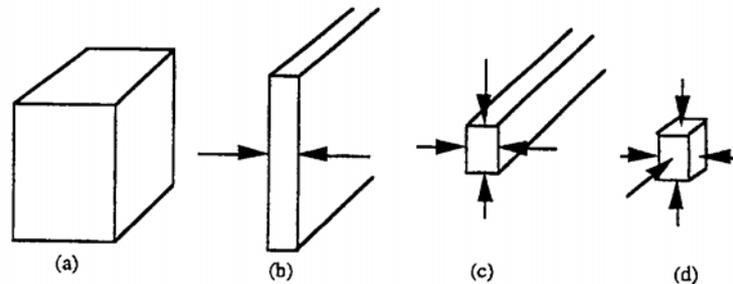


Abb. 3: räumliche Eingrenzung in verschiedenen Dimensionen^[19]

Bei den hier beschriebenen Nanokristallen handelt es sich aber ausschließlich um so genannte „quantum dots“ (d), die räumliche Eingrenzung liegt also in allen drei Dimensionen vor.

2.2 Metallorganische Synthese

Nanokristalle lassen sich häufig durch die so genannte *hot-injection* Methode in Lösung herstellen. Dieser Prozess ist in Abbildung 4 dargestellt:

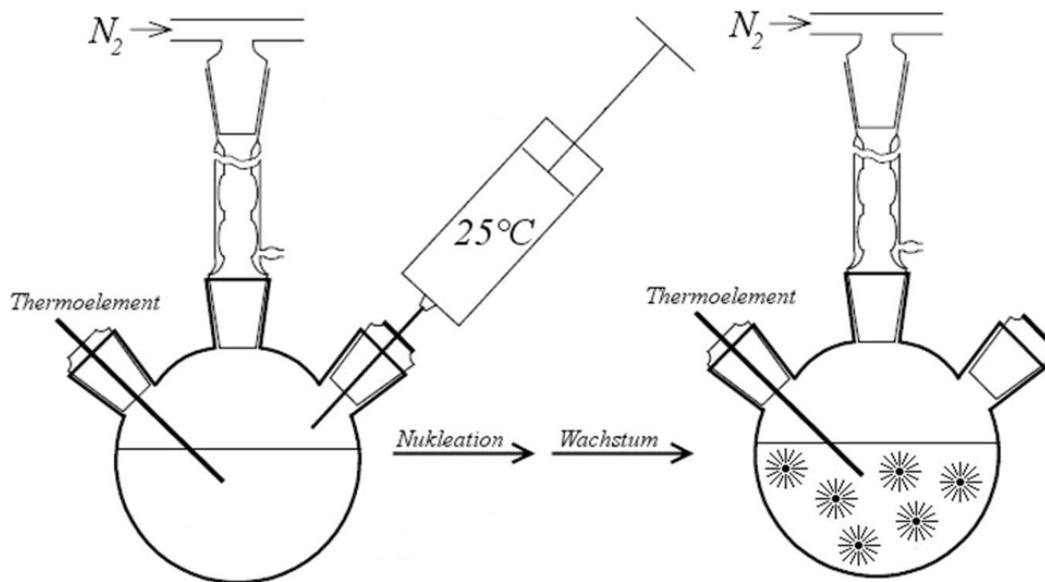


Abb. 4: „hot injection“ Prozess im Kolben^[25]

Wie in Abbildung 4 zu sehen, wird zuerst die Precursorverbindung der einen Komponente und die Stabilisatoren (zumeist Carbonsäuren, Amine, Diöle oder Phosphorverbindungen) in einem Lösungsmittel gelöst. Diese Lösung wird auf Nukleationstemperatur erhitzt und dann schnell mit der Lösung des zweiten Precursors, die zumeist bei Raumtemperatur mit einer Spritze zugegeben wird, versetzt. Bei weniger reaktiven Komponenten können auch beide Precursor bei Raumtemperatur gemischt werden und anschließend in ein auf Nukleationstemperatur erhitztes Lösungsmittel gespritzt werden.^[26] Der plötzliche Temperatursprung führt zu einer Zersetzung der Precursorverbindungen und somit zur Bildung der Monomere. Überschreitet deren Konzentration die kritische Konzentration, lagern sich Monomere zu Kristallisationskeimen zusammen. Hierdurch sinkt die Konzentration der Monomere wieder unter die kritische Konzentration. Die in der Lösung verbliebenen Edukte können sich daher nur an die gebildeten Keime anlagern, wodurch diese weiter zum Nanopartikel wachsen. Um eine spätere Nukleation zu unterbinden, wird für die Wachstumsphase meist eine geringere Temperatur gewählt als für die Nukleation, da die Aktivierungsenergie für die Keimbildung größer ist als für den Wachstumsschritt. Dieser dreiphasige Prozess wird

durch das LaMer-Modell beschrieben. Der Konzentrationsverlauf der Monomere vor, während und nach der Nukleation ist in Abbildung 5 dargestellt.

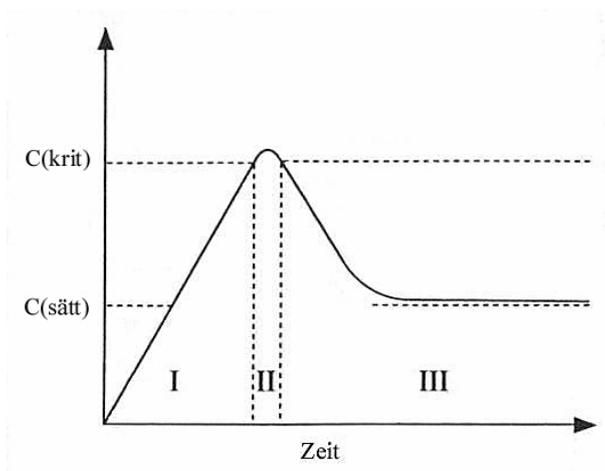


Abb. 5: Monomerkonzentration während der Synthese gemäß LaMer-Modell^[27]

Entscheidend für die Synthese von Nanokristallen ist, dass die Bildung der Kristallisationskeime während der Phase II sehr schnell und nach kurzer Zeit abgeschlossen ist. Eine spätere Nukleation während der Wachstumsphase würde zu einer breiten Größenverteilung führen. Das Kristallwachstum während der Phase III sollte relativ langsam erfolgen, um den Abbruch der Reaktion bei der gewünschten Größe zu ermöglichen. Im Extremfall wäre sonst die Bildung von makrokristalliner Substanz die Folge.^[27,28] Daher wäre eine strikte Trennung von Nukleation und Wachstum für eine hohe Partikelqualität ideal. Dieses ist jedoch aufgrund der engen zeitlichen Abfolge im Kolben nicht möglich, lässt sich aber in einem kontinuierlichen Flusssystem durch die räumliche Trennung beider Prozesse annähernd realisieren.

Die Größe der gebildeten Nanokristalle lässt sich durch Variation der Reaktionsbedingungen beeinflussen. So führt in der Regel eine Erhöhung der Reaktionszeit zu größeren Partikeln, da sich mehr Material an die Keime anlagern kann. Auch die Steigerung der Wachstumstemperatur erhöht meist den mittleren Teilchendurchmesser, da dadurch die Kinetik des Wachstumsprozesses beschleunigt wird. Eine Erhöhung der Nukleationstemperatur führt hingegen zu einem schnelleren Zerfall der Precursor und somit zu einer vermehrten Keimbildung, die mittlere Größe der Partikel sinkt. Die Variation der Stabilisatorkonzentration verändert ebenfalls die Größe der Kristalle. Der Stabilisator dient dazu, sich auf der Oberfläche der wachsenden Nanopartikel anzulagern und so eine organische Hülle zu bilden.

In Abbildung 6 ist die Anlagerung von Ölsäure- (*cis*-Octadec-9-ensäure) und Trioctylphosphanmolekülen an ein Nanopartikel schematisch dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass beide Liganden mit ihrer polaren Kopfgruppe an der Oberfläche adsorbiert werden, während die Kohlenstoffketten in die Lösung zeigen.

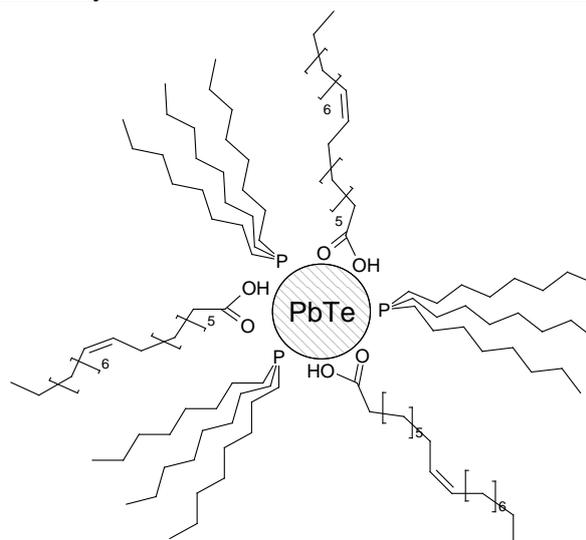


Abb. 6: Schematische Darstellung der Stabilisierung von Nanokristallen durch organische Liganden^[30]

Diese organische Hülle ermöglicht die Herstellung kolloidaler Lösungen durch energetisch günstige Wechselwirkungen der Kohlenstoffketten mit dem Lösungsmittel,

verhindert ein Agglomerieren der Teilchen und verlangsamt den Wachstumsprozess.^[31,32,33]

Nur so ist es möglich, den erforderlichen langsamen Wachstumsprozess zu gewährleisten und dadurch die Bildung von makroskopischem Material zu vermeiden. Es gibt jedoch auch thermodynamisch stabile Kolloide. In diesem Falle besitzen die Nanokristalle aufgrund ihrer Größe zwar eine insgesamt geringere innere Energie als der makrokristalline Festkörper, die Bindungsenergie mit den Liganden ist jedoch größer als der Verlust an Gitterenergie. Die Kolloide sind daher thermodynamisch stabil.

Eine Erhöhung der Stabilisatorkonzentration führt in den meisten Fällen zu kleineren Nanopartikeln, da der Wachstumsprozess weiter verlangsamt wird.^[34] In manchen Fällen kommt es jedoch auch zu einem Anstieg der Partikelgröße, da durch die höhere Stabilisatorkonzentration die übersättigte Lösung stabilisiert wird und sich somit weniger Kristallisationskeime bilden. Dies führt zu größeren Partikeln, da das in der Lösung befindliche Material im Wachstumsschritt auf eine geringere Zahl an Keimen verteilt wird.^[35] Bei Systemen, die Ostwald-Reifung zeigen, wird dieser Effekt jedoch meist nivelliert.

Auch die Art der Stabilisatoren beeinflusst das Produkt. So führen Stabilisatoren, die stärker adsorbiert werden, oder solche, die große sterische Hinderungen verursachen, ebenfalls zu kleineren Nanoteilchen, da beide Effekte den Wachstumsschritt verlangsamen.

In den meisten Synthesen wird eine Kombination aus zwei Stabilisatoren angewandt: ein Stabilisator, oft eine Carbonsäure, der fest auf der Oberfläche des Nanokristalls bindet und so den Wachstumsschritt stark behindert, und einer, oft ein Alkylphosphan, der deutlich schwächer gebunden ist und daher ein Wachstum der Kristalle ermöglicht. Durch Veränderung des

Verhältnisses von stark zu schwach gebundenem Stabilisator kann ebenfalls die Größe der Teilchen beeinflusst werden.^[18]

Bei Halbleiter-Nanopartikeln tritt zudem nach Abschluss des Partikelwachstums durch Monomieranlagerung häufig ein weiterer Wachstumsmechanismus in Kraft, Ostwald-Reifung genannt.^[29] Hierbei wachsen die größeren Partikel, während sich die durch eine große Oberfläche energetisch ungünstigen kleineren Partikel wieder zurückbilden. Dieser Prozess führt somit vorübergehend zu einer breiteren Größenverteilung der Partikel – die kleineren Partikel schrumpfen, während die größeren weiter wachsen – als direkt nach Ende des Wachstumschritts III (Abbildung 5). Bei Abschluss der Ostwald-Reifung haben sich die kleineren Partikel jedoch vollkommen aufgelöst und als Monomer an die größeren Partikel angelagert, so dass ein Anwachsen der mittleren Partikelgröße und ein Fokussieren der Größenverteilung die Folge ist. Ostwald-Reifung ist jedoch nur möglich, wenn der Anlagerungsschritt von Edukten an ein Nanoteilchen reversibel ist.

Wenn die Nanokristalle die gewünschte Größe erreicht haben, wird die Lösung abgekühlt und so durch veränderte kinetische Bedingungen das Wachstum beendet. Die auf der Oberfläche adsorbierten Stabilisatormoleküle dienen nun als Bindeglied zwischen Nanokristall und Lösungsmittel und verhindern das durch van-der-Waals-Wechselwirkungen verursachte Agglomerieren der Nanokristalle. Somit wird durch die organische Hülle eine stabile kolloidale Lösung der Partikel ermöglicht.

Um die Nanokristalle zu isolieren, kann zu der Lösung ein weiteres Lösungsmittel, das so genannte „Nonsolvent“, gegeben werden. Dieses ist zwar mit dem ersten Lösungsmittel mischbar, besitzt aber energetisch ungünstige Wechselwirkungen mit der Stabilisatorhülle der Nanokristalle. Dies führt zur Fällung der Nanopartikel aus der Lösung, die dann durch Zentrifugieren abgetrennt werden können. Die Nanokristalle können zur Lagerung erneut in einem Lösungsmittel, das günstige Wechselwirkungen mit den organischen Liganden zeigt, gelöst werden.^[18]

2.3 Halbleiter Nanopartikel

Aufgrund der weiten Verbreitung von Halbleitern in elektronischen und optischen Anwendungen ist gerade die Möglichkeit, deren Eigenschaften allein durch Variation der Größe und nicht der chemischen Zusammensetzung auf die jeweils benötigten Spezifikationen einstellen zu können, von großem Interesse.

2.3.1 Grundlagen

Jedes Atom besitzt isoliert diskrete Energieniveaus. Wechselwirkt ein Atom mit einem zweiten, so folgt nach der Methode der Linearkombination von Atomorbitalen (LCAO) eine Aufspaltung der zwei energetisch gleichen Atomorbitale in zwei Molekülorbitale, die sich energetisch unterscheiden. Das energetisch tiefer gelegene ist durch eine konstruktive Überlagerung der Orbitale entstanden und besitzt bindenden Charakter, das energetisch höher gelegene besitzt eine Knotenebene und wird antibindend genannt. Wechselwirken vier Atome miteinander, so entstehen vier Molekülorbitale unterschiedlicher Energie: ein vollständig bindendes und ein vollständig antibindendes Orbital. Die beiden anderen Molekülorbitale besitzen leicht bindenden bzw. antibindenden Charakter. Ein makroskopischer Festkörper ist aus einer großen Zahl N Atome aufgebaut. Daher entstehen aus den N Atomorbitalen auch N Molekülorbitale. Aufgrund der großen Zahl liegen diese energetisch sehr eng beieinander, so dass sie kaum unterschieden werden können. In diesem Fall spricht man von einem Band.^[36] Dies ist in Abbildung 7 gezeigt:

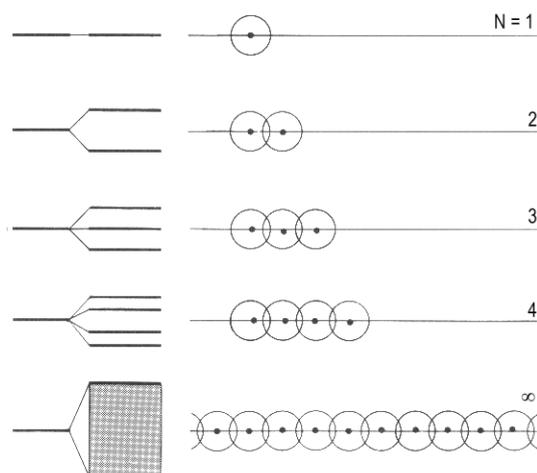


Abb. 7: Entstehung eines Bandes aus Atomorbitalen

Jedes Band besteht daher aus einem überall bindenden Molekülorbital (untere Bandkante), einem überall antibindenden Molekülorbital (obere Bandkante), bei den Orbitalen im Band nimmt der antibindende Charakter von unten nach oben stetig zu.^[37]

Für die Eigenschaften des Festkörpers ist es sehr wichtig, wie diese Bänder zueinander angeordnet sind. Abbildung 8 zeigt das typische Energieniveauschema von makrokristallinen Leitern, Halbleitern und Isolatoren. Diese unterscheiden sich lediglich in der Größe ihrer Bandlücke.

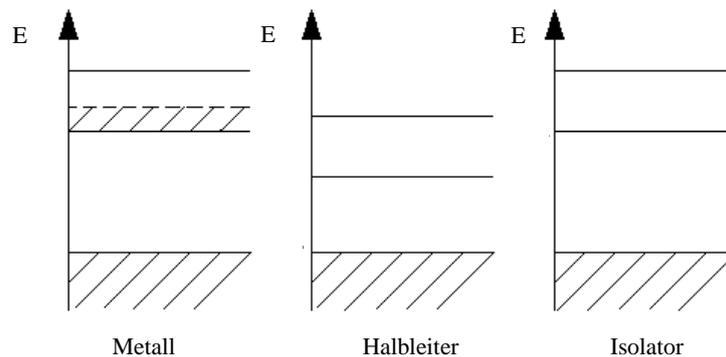


Abb. 8: verschiedene Energieniveauschema

Während Valenz- und Leitungsband bei Leitern überlappt und so frei bewegliche Ladungsträger zur Verfügung stehen, sind beim Halbleiter und beim Isolator Valenz- und Leitungsband durch eine verbotene Zone, ein Bereich ohne Energieniveaus, getrennt. Bei Temperaturen nahe 0 K ist das Valenzband voll besetzt, das Leitungsband hingegen leer. Halbleiter und Isolator unterscheiden sich lediglich in der Breite der verbotenen Zone; diese liegt beim Halbleiter üblicherweise zwischen 0 und 4 eV, beim Isolator über 4 eV.^[4,36]

Bei Zunahme der Temperatur können beim Halbleiter immer mehr Valenzbandelektronen ins Leitungsband angeregt werden. Dadurch entstehen bewegliche Elektronen (e^-) im Leitungsband und bewegliche positive Ladungen, die so genannten „Löcher“ (h^+), im Valenzband, wobei es sich bei den Löchern streng genommen um unbesetzte Energieniveaus in einem ansonsten vollgefüllten Band handelt. Als Folge steigt die Leitfähigkeit an. Die Größe der Eigenleitfähigkeit hängt also weitgehend vom Verhältnis aus Breite der Bandlücke und Temperatur, also von E_g/kT , ab.^[36]

Die Anregung kann jedoch auch durch Absorption von Strahlung erfolgen, wie in Abbildung 9 gezeigt ist.

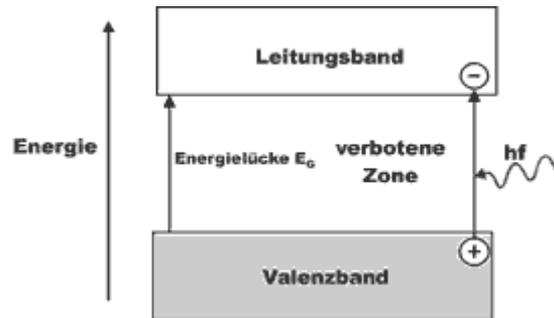


Abb. 9: Anregung eines Elektrons im Halbleiter

Halbleiter zeigen daher für Frequenzen $\nu > E_g/h$ eine starke Zunahme der Absorption, aus der sich die Bandlückenenergie E_g bestimmen lässt.^[36]

Diese Bandlückenenergie E_g ist eine für den Festkörper charakteristische Größe, die maßgeblich seine Eigenschaften bestimmt. Typische Halbleiter sind z. B. CdSe mit einer Bandlücke von 1.74 eV, InP mit 1.27 eV oder auch PbTe mit einer Bandlücke von 0.29 eV.^[36]

2.3.2 Der Größenquantisierungseffekt und seine Auswirkungen

1981 wurde zum ersten Mal beobachtet, dass sich bei nanokristallinem CuCl_2 die Bandlücke bei abnehmender Teilchengröße offenbar vergrößert.^[38] Da die Größe der Bandlücke E_g bedingt, von welcher Frequenz an aufwärts Strahlung absorbiert wird, kann dieser Effekt bei Nanopartikeln mit einer Bandlücke E_g von 1.8 – 3.1 eV (entspricht sichtbarem Spektralbereich) schon mit bloßem Auge beobachtet werden. Ein solches Beispiel ist CdS, bei dem die Bandlücke durch Verminderung der Größe von 2.5 eV auf bis zu 4 eV zunimmt.^[39]

In Abbildung 10 sind kolloidale Lösungen von CdSe-Nanopartikeln gezeigt. In allen Kolben befindet sich chemisch dasselbe Material. Die Proben unterscheiden sich lediglich in ihrer Partikelgröße.



Abb. 10: Kolloidale Lösungen von CdSe-Nanopartikeln verschiedener Größe

Dieses Phänomen wird Größenquantisierungseffekt genannt. Er beruht darauf, dass bei der Lichtabsorption durch die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband in das Leitungsband zwei Ladungsträger entstehen, die in einem endlichen Bereich lokalisiert sind. Dieses Elektron-Loch-Paar, auch Exziton genannt, ist vom Aufbau dem Wasserstoffatom sehr ähnlich, die Bindungsenergie ist jedoch aufgrund der kleinen effektiven Massen meist gering und daher der Radius groß. So beträgt die Bindungsenergie des Wasserstoffatoms im Grundzustand 13.51 eV und sein Radius 0.53 \AA , beim CdS beträgt die Bindungsenergie des Exzitons nur 0.05 eV und daher der Radius 25 \AA .^[4]

Der Radius des Elektronen-Loch-Paares ist für die Eigenschaften der Nanopartikel von entscheidender Bedeutung. Findet die Absorption in einem Nanokristall statt, dessen Dimensionen ähnlich groß oder sogar kleiner sind als der Bohrsche Radius des Exzitons, so muss dieses eine höhere kinetische Energie besitzen. Das Energieniveau des Exzitons wird also durch die Teilchenwände beeinflusst. Dieser quantenmechanisch als Teilchen-im-Kasten beschreibbare Effekt ist daher umso stärker, je kleiner die Dimensionen des Teilchens, also des Kastens, sind. Die Bandlücke E_g nimmt mit sinkender Teilchengröße zu, der Beginn der Lichtabsorption verschiebt sich zu kürzeren Wellenlängen hin.^[4]

Der Größenquantisierungseffekt kann nicht nur gemessen, sondern auch durch verschiedene Ansätze berechnet werden.

Ein Ansatz legt das Teilchen-im-Kasten-Modell zugrunde.^[40,41] Bei Annahme eines Kastenpotentials mit unendlich hohen Potentialbarrieren und der Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch erhält man folgenden Ausdruck für die Änderung der Bandlücke mit dem Teilchenradius, die so genannte Brus-Formel:^[42]

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \cdot \hbar^2}{2 \cdot R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.8 \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon} \cdot \frac{1}{R} \quad \text{Gl. 1}$$

mit ΔE Änderung der Bandlücke E_g im Vergleich zum makroskopischen Festkörper

R Radius des Nanoteilchens

$m_{e/h}$ effektive Masse des Elektrons / Lochs

ε Dielektrizitätskonstante

Der erste Term enthält die vom Teilchen-im-Kasten bekannte Beziehung, dass die Energie von $1/R^2$ abhängt. Der zweite Term berücksichtigt die Coulomb-Wechselwirkung.

Da jedoch die Werte zur Berechnung der effektiven Massen vom makrokristallinen Festkörper abgeleitet werden und die Annahme eines Kastenpotentials ebenfalls eine starke Vereinfachung darstellt, stimmen die so berechneten Werte erst bei größeren Teilchen etwa mit den Messwerten überein. Bei kleineren Radien werden jedoch größere Abweichungen sichtbar, so dass hierfür deutlich präzisere und somit auch aufwendigere Rechnungen durchgeführt werden müssen.

Eine alternative Möglichkeit ist die explizite Berechnung der elektronischen Struktur des Nanoteilchens durch semiempirische und *ab initio* Verfahren, wobei gerade letztere einen hohen Rechenaufwand fordern. Bei der tight-binding-Rechnung handelt es sich um ein semiempirisches Verfahren, welches die elektronische Struktur durch eine Linearkombination von Atomorbitalen geeigneter Symmetrie und Energie beschreibt.^[43-45]

Am LCAO-Ansatz lässt sich die Veränderung der elektronischen Struktur beim Übergang vom Atom zum makrokristallinen Festkörper verdeutlichen. Er wurde bereits in Abschnitt 2.3.1 benutzt, um die Entstehung der Bänder in makrokristallinem Material zu erläutern. Um die besonderen Eigenschaften von Nanopartikeln zu verstehen, ist es jedoch besser, vom großen Festkörper auszugehen und die Veränderungen der elektronischen Struktur zu beobachten. Bei makrokristallinen Festkörpern ist der Bandcharakter stark ausgeprägt und die Bandlücke besitzt den für das Material charakteristischen Wert. Nimmt die Zahl N der Atome im Festkörper ab, so nimmt zum einen die Energieniveaudichte innerhalb der Bänder ab. Zum anderen nimmt der Abstand des HOMO (obere Bandkante des Valenzbandes) zum LUMO (untere Bandkante des Leitungsbandes) zu. Beim Molekül ist der Übergang zu diskreten Energieniveaus vollzogen, es liegen keine Bänder mehr vor.

Nanoteilchen mit geringerem Radius, die daher aus einer geringeren Anzahl N Atomen bestehen, besitzen daher eine größere „Bandlücke“ als Partikel mit größerem Radius. Der Begriff Bandlücke ist für Nanopartikel jedoch nicht vollkommen zutreffend, da auch die Dichte und somit der Bandcharakter der elektronischen Zustände mit fallendem Radius abnimmt und sich dafür eher diskrete Energieniveaus bilden. Es entstehen somit Übergänge mit erhöhter Oszillatorstärke, die auch im Absorptionsspektrum monodisperser Proben beobachtet werden können.^[46]

Nanokristalle mit einer Teilchenzahl von etwa 10 – 1000 Atomen liegen somit im Übergangsbereich von diskreten Energieniveaus zu den quasikontinuierlichen Bändern und lassen sich daher vom Verhalten keinem der beiden Grenzfälle eindeutig zuordnen.^[47]

2.3.3 Optische Eigenschaften

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erwähnt, verändern sich die Lage der Bänder und die Abstände der energetischen Zustände innerhalb der Bänder bei Nanopartikeln in Abhängigkeit von ihrer Größe.

In Abbildung 11 ist ein typisches Absorptionsspektrum von Nanopartikeln, hier von CdSe-Nanoteilchen in Chloroform, gezeigt, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden.

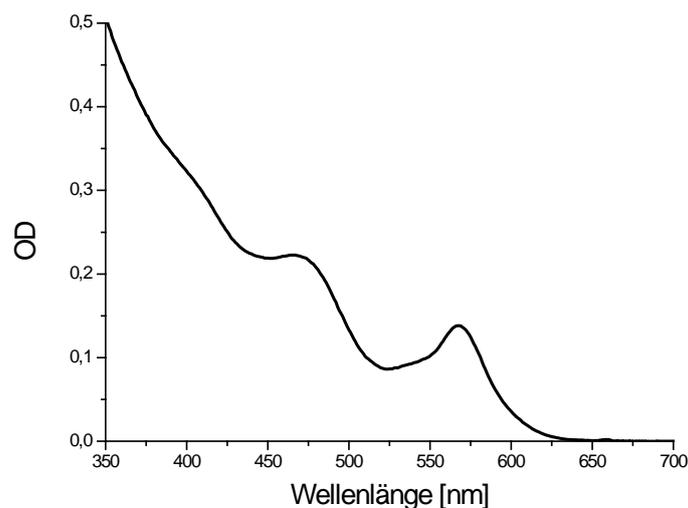


Abb. 11: Absorptionsspektrum von CdSe-Nanopartikeln in organischer Lösung

Dieses Absorptionsspektrum lässt sich durch Überlagerung der einzelnen Übergänge in unterschiedliche energetische Zustände des Exzitons erklären. Diese sind im Bereich der Bandkanten so deutlich voneinander getrennt, dass man im langwelligen Bereich einzelne Übergänge zuordnen kann. Das erste Maximum bei 568 nm rührt von der Anregung durch ein Photon in das exzitonische Grundniveau, der Term für diesen Übergang lautet $1S_{3/2} 1S_e$. Die Energie dieses Übergangs kann auch mit Hilfe der Brus-Formel für die Berechnung der Partikelgröße verwendet werden und ist durch den Größenquantisierungseffekt verglichen mit der makroskopischen Bandlücke blauverschoben. Der nächste mögliche Übergang $2S_{3/2} 1S_e$ zeigt nur eine geringe Intensität und findet sich im Absorptionsspektrum in der Schulter des ersten Maximums bei etwa 530 nm wieder. Die nächsten beiden Übergänge $1S_{1/2} 1S_e$ sowie $2S_{1/2} 1S_e$ sind durch die spektroskopischen Auswahlregeln verboten und zeigen sich somit in einer Abnahme der Absorption. Beim dritten, stark ausgeprägten Maximum handelt es sich um den Übergang $1P_{3/2} 1P_e$. Die weiteren Übergänge rücken energetisch so dicht zusammen, dass sie im Spektrum nicht mehr unterschieden werden können. Es zeigt sich daher im UV-Bereich das Absorptionsverhalten eines Festkörpers mit ausgeprägter Bandstruktur. In den Absorptionsspektren von Nanopartikeln lassen sich also beide Auswirkungen des Größenquantisierungseffektes, die Zunahme der Bandlücke und die Abnahme der Niveaudichte in den Bändern, erkennen.^[48]

Fällt die Größenverteilung der Probe jedoch etwas breiter aus, so verschwinden die Merkmale aus dem Absorptionsspektrum, da Nanopartikel verschiedener Größe auch leicht unterschiedliche Übergangsenergien besitzen. Somit verteilt sich die Absorption auf einen größeren Wellenlängenbereich, so dass der Peak meist nicht mehr zu erkennen ist.

Der Größenquantisierungseffekt lässt sich auch im Emissionsspektrum von Nanokristallen beobachten. Hierbei wird die Energie der Strahlung gemessen, die von den Nanokristallen nach Anregung emittiert wird. Es handelt sich also um den Energiebetrag, der bei der Rekombination von Elektron und Loch frei wird. Da der Energiebetrag der exzitonischen Zustände jedoch bei Nanokristallen sowohl von der Struktur der Teilchen, der Beschaffenheit der Grenzfläche, der auftretenden Gitterspannungen, der Umgebung (Lösungsmittel) als auch von der Größe der Teilchen beeinflusst wird, handelt es sich meist um einen stark verbreiterten Peak.^[48]

Als Beispiel sei an dieser Stelle ein Emissionsspektrum von CdSe-Nanopartikeln, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert worden sind, in Abbildung 12 gezeigt.

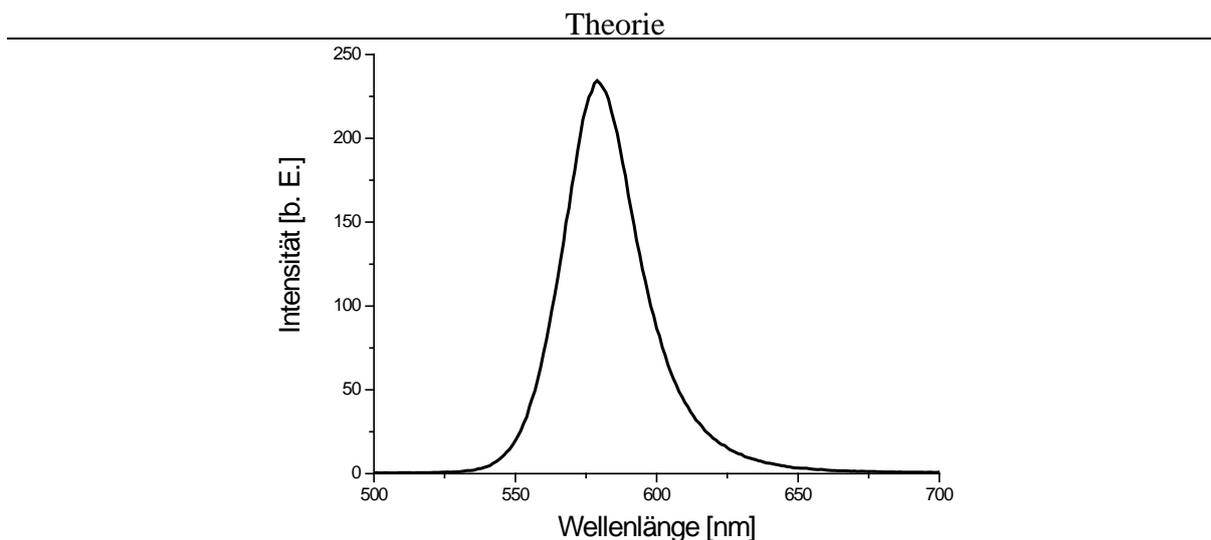


Abb. 12: Emissionsspektrum von CdSe-Nanopartikeln, angeregt bei 480 nm

Es fällt auf, dass im Gegensatz zum Absorptionsspektrum im Emissionsspektrum nur ein Übergang bei 580 nm zu finden ist, der jedoch mit einer Fluoreszenzlebensdauer von um die 12 ns erstaunlich langsam ist. Dieses Phänomen lässt sich mit dem 3-Niveau-System erklären, das in Abbildung 13 gezeigt ist.

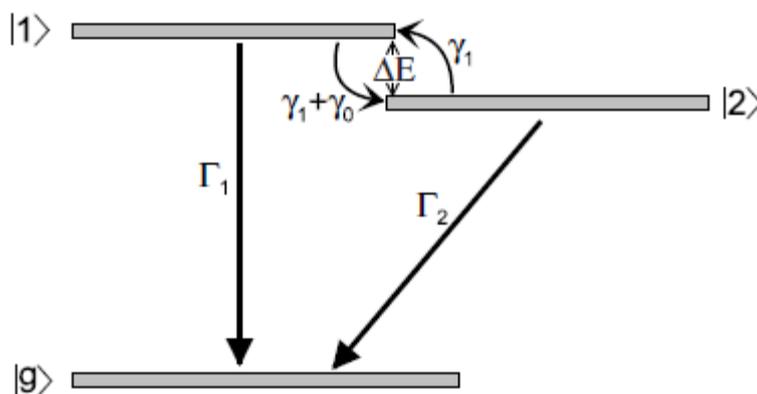


Abb. 13: Darstellung des 3-Niveau-Systems eines CdSe Nanokristalls^[49]

Nach der Anregung relaxiert das Exziton zuerst strahlungsfrei in den exzitonischen Grundzustand $1S_{3/2} 1S_e$. Dieser Zustand ist jedoch durch die Form des Partikels, des intrinsischen Kristallfeldes und der Elektron-Loch-Wechselwirkung in fünf Niveaus aufgespaltet. Der Übergang vom energetisch günstigsten Zustand ($|2\rangle$ in Abbildung 13) in den Grundzustand ist jedoch durch spektroskopische Auswahlregeln verboten, so dass die Übergangsrate Γ_2 sehr klein ist. Somit findet die strahlende Rekombination Γ_1 von dem nächst höheren Niveau ($|1\rangle$ in Abbildung 13) nach thermischer Anregung statt. Dieses Model erklärt zudem die starke Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von Halbleiter-Nanopartikeln.^[50]

Halbleiter Nanopartikel

Legt man nun Absorptions- und Emissionsspektrum einer Probe übereinander so fällt auf, dass der Emissionsübergang bei etwas geringerer Energie stattfindet als der erste Übergang im Absorptionsspektrum. Dies ist in Abbildung 14 gezeigt:

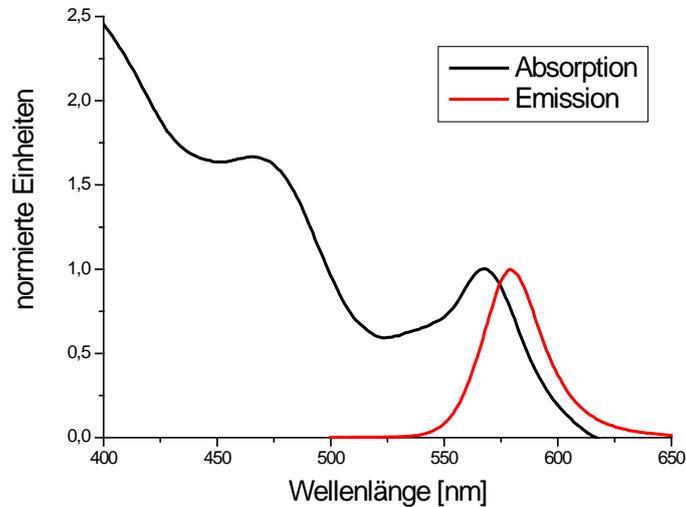


Abb. 14: Absorption und Emission von CdSe-Nanopartikeln

Bei dieser Probe handelt es sich um eine Wellenlängendifferenz von 11 nm. Diese Rotverschiebung der Emission wird Stokes-Shift genannt. Erklären lässt sich diese Differenz durch das Frank-Condon-Prinzip wie in Abbildung 15 gezeigt.

Vor der Anregung befindet sich das Elektron in dem Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustandes S_0 im Valenzband. Die Anregung erfolgt nach dem Frank-Condon-Prinzip vertikal, also in einen angeregten Schwingungszustand des angeregten elektronischen Zustandes S_1 im Leitungsband. Die Energie dieses Übergangs beträgt E_{ex} in Abbildung 15. Das Elektron kehrt anschließend zuerst strahlungslos in den Schwingungsgrundzustand von S_1 zurück und fällt von dort erneut vertikal in einen angeregten Schwingungszustand von S_0 zurück. Die Energie E_{em} wird dabei als Photon abgestrahlt. Der Übergang in den Schwingungsgrundzustand von S_0 findet wieder strahlungslos

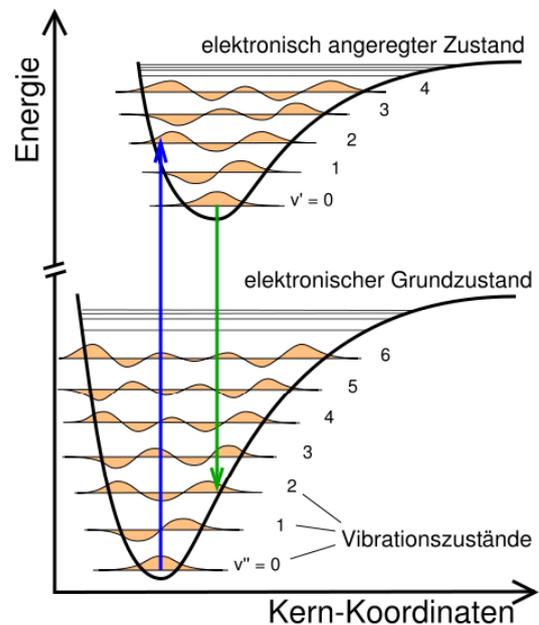


Abb. 15: Stokes-Shift

statt. Die Differenz von E_{ex} und E_{em} stellt den Stokes-Shift da.^[36,37] Bei real synthetisierten Proben ist jedoch zu bedenken, dass dieser Effekt meist durch eine Verschiebung der Emission verursacht durch eine Größenverteilung in der Probe überlagert wird.

Um emittierende Materialien besser vergleichen zu können, führt man den Begriff der Quantenausbeute ein. Hierbei handelt es sich um das Verhältnis von emittierten zu absorbierten Photonen. Im besten Fall erzeugt jedes absorbierte Photon wieder ein emittiertes, die Quantenausbeute läge bei 1.^[4]

Bei Nanopartikel existieren aufgrund der großen Oberfläche jedoch oftmals Valenzen, die weder durch Nachbaratome noch durch Stabilisatormoleküle abgesättigt sind. Diese können die durch Absorption entstandenen freien Ladungsträger binden und so die Rekombination und die Erzeugung eines Photons verhindern. Die Quantenausbeute von Halbleiter-Nanopartikeln liegt daher in der Regel deutlich unter 1.^[4]

Die Quantenausbeute lässt sich durch Absättigung der Valenzen an der Oberfläche der Teilchen verbessern. Dies ist zum einen durch einen Überschuss an fest bindenden Liganden möglich. Eine andere Möglichkeit ist das Aufwachsen eines anderen Materials auf die Partikel. Diese spezielle Form der Nanopartikel wird Kern-Schale-Partikel genannt und soll im nächsten Abschnitt näher besprochen werden. Bei II-VI Materialien wie dem CdSe wird das Valenzband überwiegend aus den p-Orbitalen des Chalkogenids gebildet, während sich das Leitungsband aus Wechselwirkung der s-Orbitale des Metalls entsteht. Das Valenzband ist daher sechsfach, das Leitungsband zweifach entartet.^[48]

2.3.4 Kern-Schale-Nanopartikel

Kern-Schale-Partikel bestehen aus einem herkömmlichen Nanopartikel als Kern, um den eine Hülle einer anderen Substanz gewachsen ist. Dies ist in Abbildung 16 für den Fall von CdS/ZnSe gezeigt.



Abb. 16: Schema eines CdS/ZnSe-Partikels^[51]

Halbleiter Nanopartikel

Diese Partikelform ist neben Halbleitern auch bei metallischen Nanopartikeln bekannt. Im Folgenden werden aber nur die Auswirkungen bei Halbleiter-Nanopartikeln beschrieben.

Bei Halbleiter-Nanopartikeln werden durch das Aufwachsen der äußeren Schicht die Valenzen an der Kern-Grenzschicht abgesättigt.^[51]

Um den gewünschten positiven Effekt auf die Quantenausbeute zu erzielen, ist jedoch die relative Lage der Valenz und Leitungsbänder von Core- und Shell-Material sehr wichtig. Meist wählt man ein Material als Hülle, das eine größere Bandlücke als das Kernmaterial besitzt. Bei einem Kern-Schale-Partikel des Typs I liegt das Valenzband des Hüllenmaterials energetisch unterhalb des Valenzbandes des Kerns und das Leitungsband des Hüllenmaterials oberhalb des Leitungsbandes des Kernmaterials. Dadurch bleiben nach Erzeugung eines Exzitons durch Absorption beide Ladungsträger im Kern lokalisiert, Valenzen auf der Außenseite der Hülle beeinträchtigen die Quantenausbeute daher nicht. Bei einem Typ II Kern-Schale-Partikel liegt das Leitungsband des Hüllenmaterials unterhalb des Leitungsbandes des Kernmaterials. Während das Loch auf den Kern beschränkt bleibt, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen im Hüllenmaterial hoch. Durch die räumliche Trennung beider Ladungsträger wird die strahlende Rekombination unterdrückt, die Quantenausbeute ist gering.^[51] Beide Möglichkeiten sind in Abbildung 17 dargestellt.

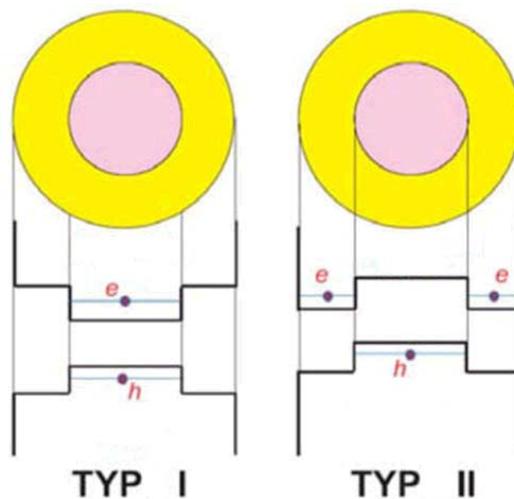


Abb. 17: Typ I und Typ II Kern-Schale Partikel

Werden mit einfachen Halbleiter-Nanopartikeln meist nur Quantenausbeuten von 10% bis 20% erreicht, so können mit Kern-Schale-Partikeln Quantenausbeuten von bis zu 80% realisiert werden.^[52]

Neben der höheren Quantenausbeute verbessert sich ebenfalls die Photostabilität der Partikel und die Quantenausbeuten sind über die Zeit deutlich beständiger.^[53]

Um ein Aufwachsen der Hülle zu ermöglichen, sollten sich aber die Gitterkonstanten nicht zu sehr voneinander unterscheiden. So wäre es wünschenswert, auf einen CdSe-Kern eine ZnS-Hülle zu wachsen, da die Bandlücke des Zinksulfids viel größer ist und daher die Lokalisierung der Ladungsträger im Kern stark ausgeprägt wäre. Beide Halbleiter kristallisieren in der Zinkblende-Struktur, der Unterschied in den Gitterkonstanten beträgt jedoch 12 % (6.05Å beim CdSe, 5.42Å beim ZnS). Daher wird als Vermittler eine Schicht CdS zwischen den Kern und die äußere Hülle gewachsen, dessen Gitterkonstante mit 5.83Å zwischen der des CdSe und der des ZnS liegt.^[54] Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 18 gezeigt:

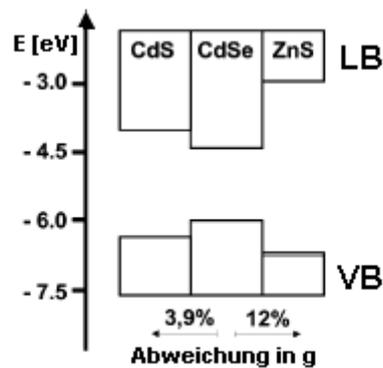


Abb. 18: Lage der Bänder beim CdSe, CdS und ZnS^[54]

In diesen Fällen wird daher ein Kern-Schale/Shell-System erzeugt, um die Abweichung der Gitterkonstanten benachbarter Materialien gering zu halten.

2.4 Magnetische Nanopartikel

Auch magnetische Nanopartikel erfreuen sich großem Interesse. Bereits makroskopische magnetische Materialien besitzen ein breites Anwendungsgebiet und sind nicht aus der Motorenentwicklung, der Datenspeicherung, aus elektrischen Schaltkreisen und medizinischen Anwendungen wegzudenken.^[55,59] Aufgrund des aktuellen Miniaturisierungstrends sind gerade in der heutigen Zeit magnetische Partikel interessant, die nur wenige Nanometer groß sind. Damit ist es unter anderem möglich, leistungsfähige Speichermedien auf kleinstem Raum zu entwerfen. Im Falle metallischer Partikel wie CoPt oder NiPt besitzen diese auch häufig interessante katalytische Eigenschaften, was ihren Einsatz bei großchemischen Prozessen möglich macht.^[25]

2.4.1 Grundlagen

Magnetische Felder entstehen durch Bewegung von elektrischen Ladungen. Aus mikroskopischer Sicht ist hierfür der Bahndrehimpuls und der Spin verantwortlich.^[36]

Daher besitzen bereits Elementarteilchen wie Elektronen, Protonen und Neutronen ein charakteristisches magnetisches Moment μ . So beträgt das magnetische Moment eines Elektrons $\mu_e = -9.28276412 \cdot 10^{-24}$ J/T, Proton und Neutron besitzen magnetische Momente von etwa $1 \cdot 10^{-26}$ J/T.^[55]

Das magnetische Moment eines Atoms setzt sich folglich aus einem Beitrag der Elektronen, dem so genannten Hüllenmoment, und der Kernbausteine, dem Kernmoment, zusammen, wobei der Betrag des Hüllenmoments den des Kernmoments in der Regel deutlich überwiegt. Aufgrund der antiparallelen Ausrichtung der Spins von Elektronen, die aus einem doppelt besetzten Orbital stammen, verfügen Atome, die ausschließlich voll besetzte Orbitale besitzen, kein permanentes Hüllenmoment.

Auch beim Magnetismus von Festkörpern handelt es sich um die Summe vieler Beiträge. Die Magnetisierung setzt sich hier wiederum aus den magnetischen Momenten der einzelnen Bausteine, also der Atome, zusammen. In der Regel besitzen jedoch auch Materialien, die aus Atomen mit magnetischem Moment aufgebaut sind, keine makroskopische Magnetisierung, da sich die einzelnen Bausteine statistisch anordnen und sich ihre Beiträge dadurch aufheben.

Bringt man makroskopische Festkörper jedoch in ein homogenes Magnetfeld, so kann man unterschiedliche Reaktionen auf das äußere Feld beobachten. Aufgrund dieser Reaktionen lassen sich bei Festkörpern drei Hauptgruppen von Magnetismustypen unterscheiden: Diamagnetismus, Paramagnetismus und Ferromagnetismus, wobei noch die Untergruppen Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus unterschieden werden.^[36]

Als Maß für die Magnetisierung eines Stoffes dient die magnetische Suszeptibilität χ , die definiert ist durch:

$$\chi = \frac{M}{B} \quad \text{Gl. 2}$$

- mit χ Suszeptibilität
 M Magnetisierung des Stoffes
 B äußere magnetische Induktion

2.4.1.1 Diamagnetismus

Bringt man einen diamagnetischen Stoff in ein äußeres Magnetfeld, so entsteht eine magnetische Polarisation in dem Stoff, die dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt ist. Dadurch nimmt die Feldstärke des äußeren Magnetfeldes in dem Feststoff ab, es gilt:

$$B_{\text{ext}} > B_{\text{int}}$$

Dieser Effekt ist in Abbildung 19a dargestellt.

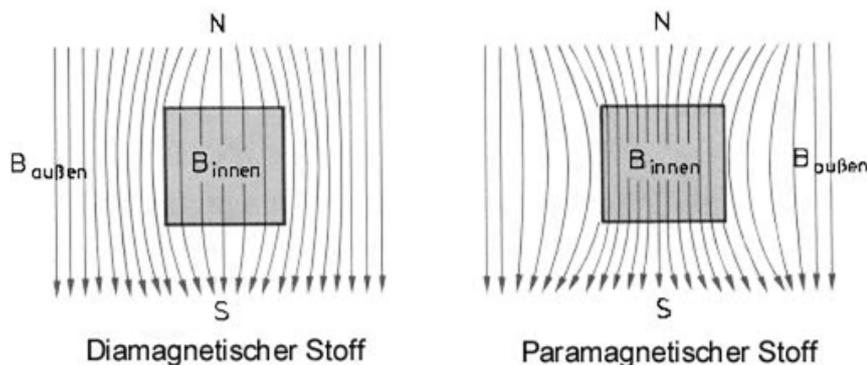


Abb. 19: Verlauf der Feldlinien bei diamagnetischen (a) und paramagnetischen (b) Stoffen^[25]

Da das innere magnetische Moment dem äußeren entgegengerichtet ist, folgt:

$$\chi_{\text{dia}} < 0$$

Dieser Effekt ist jedoch nur sehr schwach ausgeprägt, weshalb typische Werte für χ_{dia} zwischen 10^{-5} bis 10^{-6} emu mol⁻¹ Oe⁻¹ liegen.^[55]

Diamagnetismus tritt immer bei Feststoffen auf, die ausschließlich aus Atomen aufgebaut sind, die keine ungepaarten Elektronen enthalten und somit kein permanentes magnetisches Moment besitzen. Typische Beispiele hierfür sind NaCl ($\chi = -30 \cdot 10^{-6}$ emu mol⁻¹ Oe⁻¹), Kohlenstoff ($\chi = -6 \cdot 10^{-6}$ emu mol⁻¹ Oe⁻¹), SiO₂ ($\chi = -29 \cdot 10^{-6}$ emu mol⁻¹ Oe⁻¹) und die meisten organische Materialien.^[56] Hierbei gilt $\mu_0 \cdot 1 \text{ Oe} = 1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$.

2.4.1.2 Paramagnetismus

Bringt man jedoch einen Feststoff in ein homogenes Magnetfeld, dessen Atome ungepaarte Elektronen und somit magnetische Momente besitzen, so richten sich diese parallel zum äußeren Magnetfeld aus. Hierdurch verstärkt sich das Magnetfeld im Inneren der Substanz, wie in Abbildung 19b gezeigt. Es gilt:

$$B_{\text{ext}} < B_{\text{int}}$$

Für die magnetische Suszeptibilität χ ergibt sich

$$\chi_{\text{para}} > 0$$

Da dieser Effekt nur wenig stärker als der Diamagnetismus ist, sind typische Werte für die paramagnetische Suszeptibilität bei Raumtemperatur 10^{-3} bis 10^{-5} emu mol⁻¹ Oe⁻¹.^[55]

Entfernt man anschließend das äußere Magnetfeld wieder, so wird die parallele Ausrichtung der Spins und somit die Magnetisierung sofort durch thermische Bewegung zerstört. Typische Beispiele für paramagnetische Stoffe sind Natrium ($\chi = 16 \cdot 10^{-6}$ emu mol⁻¹ Oe⁻¹), Chrom ($\chi = 180 \cdot 10^{-6}$ emu mol⁻¹ Oe⁻¹) und Kupfersulfat ($\chi = 1460 \cdot 10^{-6}$ emu mol⁻¹ Oe⁻¹).^[56]

2.4.1.3 Ferromagnetismus

Während beim Dia- und Paramagnetismus von isolierten Spins ausgegangen wird, basiert der Ferromagnetismus auf einer Wechselwirkung zwischen den Elektronenspins. Es handelt sich daher um einen kooperativen Magnetismus.

Liegt Ferromagnetismus vor, koppeln benachbarte Spins miteinander und richten sich parallel aus. Dies müsste in einem magnetischen Moment aller Ferromagnete ohne äußere Einwirkung resultieren. Trotzdem lässt sich auch bei ferromagnetischen Substanzen wie Eisen makroskopisch keine Magnetisierung feststellen. Dieser Widerspruch konnte von Weiss 1906 gelöst werden. Eine parallele Ausrichtung aller Spins im Festkörper würde in einem maximalen magnetischen Feld, das von dem Festkörper erzeugt werden würde, resultieren. Ein magnetisches Feld benötigt jedoch die so genannte magnetostatische Energie, die in diesem Fall auch maximal wäre. Teilt man den Festkörper jedoch in Domänen auf, in denen die Spins parallel orientiert sind, die sich jedoch zueinander so ausrichten, dass das resultierende magnetische Feld minimal ist, verringert sich auch die magnetostatische Energie. Diese Bereiche unterschreiten eine gewisse Größe jedoch nicht, da dann die benötigte Energie zur antiparallelen Ausrichtung benachbarter Spins größer wäre als der Gewinn an magnetostatischer Energie. Diese Domänen werden auch Weissche Bereiche genannt. Dies ist in Abbildung 20 dargestellt.

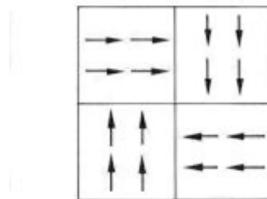


Abb. 20: Weissche Bereiche^[57]

Diese Domänen besitzen üblicherweise eine Ausdehnung von 10 – 100 nm. Da der Festkörper aus einer großen Anzahl Weisscher Bereiche besteht, die alle statistisch orientiert sind, resultiert daraus wie beim paramagnetischen Stoff keine makroskopische Magnetisierung.

Die Weisschen Bereiche werden durch so genannte Blochsche Wände getrennt, wie sie in Abbildung 21 dargestellt ist.

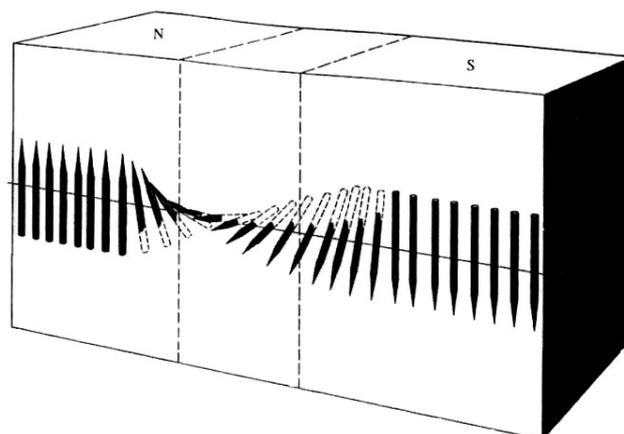


Abb. 21: Blochsche Wand^[36]

Magnetische Nanopartikel

In diesen findet eine Umkehr des parallelen Spins der einen zum antiparallelen der anderen Domäne statt. Aufgrund der hohen Energie für die entgegengesetzte Ausrichtung zweier benachbarter Spins in ferromagnetischen Stoffen ist es energetisch günstiger, diese 180° Differenz langsam über viele Spins zu überwinden. Daher findet man Spins mit zwischen parallel und antiparallel liegenden Spinausrichtungen in der Blochschen Wand, wie in Abbildung 21 dargestellt. Typische Dicken der Blochschen Wand sind einige zehn Nanometer.^[58]

Wird nun ein ferromagnetischer Stoff einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt, so richten sich die Weisschen Bezirke parallel zum äußeren Magnetfeld aus. Dieser Prozess läuft in Abhängigkeit von der äußeren Magnetfeldstärke ab. Ab einer für das Material charakteristischen äußeren Feldstärke H_S sind alle Spins parallel zueinander ausgerichtet, die Sättigungsmagnetisierung M_S ist erreicht. Verringert man anschließend die äußere Feldstärke auf null, so bleibt ein Teil der Magnetisierung erhalten, da ein mehr oder weniger großer Teil der Weisschen Bezirke parallel zueinander orientiert bleiben. Die verbliebene Magnetisierung bei $H = 0$ wird Remanenzmagnetisierung M_R genannt.

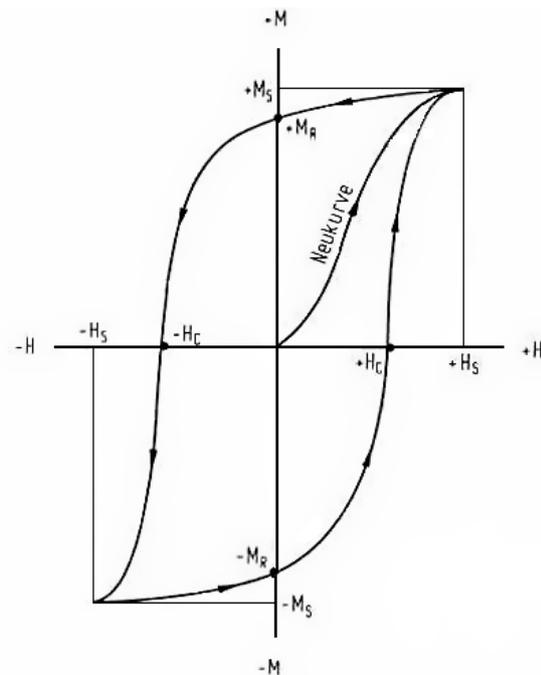


Abb. 22: Hystereseschleife^[57]

Legt man an ein solches Material ein umgekehrt gepoltes äußeres Magnetfeld an, so erreicht man zuerst bei der so genannten Koerzitivfeldstärke $-H_C$ eine Aufhebung der Magnetisierung des Feststoffes, um anschließend bei der negativen Sättigungsfeldstärke eine vollständige Umkehr aller Spins zu erreichen. Wiederholt man diesen Vorgang wieder in die andere Richtung, so erhält man die für ferromagnetische Stoffe charakteristische Hystereseschleife, wie sie in Abbildung 22 zu sehen ist.

Für die gängigen Anwendungen von Permanentmagneten ist es wichtig, magnetische Materialien mit möglichst großer Remanenzmagnetisierung und hoher Koerzitivfeldstärke zu verwenden. Materialien mit $H_C > 100$ Oe werden harte Magneten genannt, da sie nur sehr schwer entmagnetisiert werden können, solche mit $H_C < 10$ Oe weiche.^[55]

Da auch die für den Ferromagnetismus nötige Orientierung der Spins durch thermische Energie aufgehoben werden kann, tritt dieser Magnetismus erst unterhalb einer kritischen Tempe-

ratur, der so genannten Curietemperatur T_C , auf. Aufgrund der Interaktionen der Spins sind jedoch deutlich größere Energien notwendig als beim Paramagnetismus, typische Curietemperaturen liegen daher zwischen 300°C und 1000°C .^[56] Oberhalb der kritischen Temperatur nehmen diese Stoffe paramagnetisches Verhalten an.

Typische Beispiele für ferromagnetische Stoffe sind Eisen, Kobalt und Nickel.^[55]

2.4.1.4 Antiferromagnetismus

Bei antiferromagnetischen Stoffen liegen wie beim Ferromagnetismus Wechselwirkungen zwischen den Spins vor. Im Gegensatz zu ferromagnetischen Stoffen kommt es hierbei jedoch zu einer antiparallelen Ausrichtung der benachbarten Spins. Ist diese Ordnung perfekt über den ganzen Festkörper ausgeprägt, verhält sich dieser Körper wie ein diamagnetischer Stoff. Da auch dieser Magnetismus temperaturabhängig ist, tritt auch der Antiferromagnetismus erst unterhalb einer für die Materialien charakteristischen Grenztemperatur, der so genannten Neel-Temperatur, auf. Oberhalb dieser Temperatur überwiegt die thermische Energie und die Substanzen verhalten sich paramagnetisch.

Typische Beispiele für antiferromagnetische Stoffe sind Chrom, Mangan sowie FeO .^[55]

2.4.1.5 Ferrimagnetismus

Auch der Ferrimagnetismus gehört zur Gruppe der kooperativen magnetischen Eigenschaften mit Spin-Spin-Wechselwirkungen. Auch hier ist die antiparallele Ausrichtung benachbarter Spins wie beim Antiferromagnetismus energetisch bevorzugt, jedoch besitzen die parallelen und antiparallelen magnetischen Momente nicht den gleichen Betrag, so dass sie sich gegenseitig in der Summe nicht aufheben.

Der Unterschied zwischen Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus ist in Abbildung 23 gezeigt.

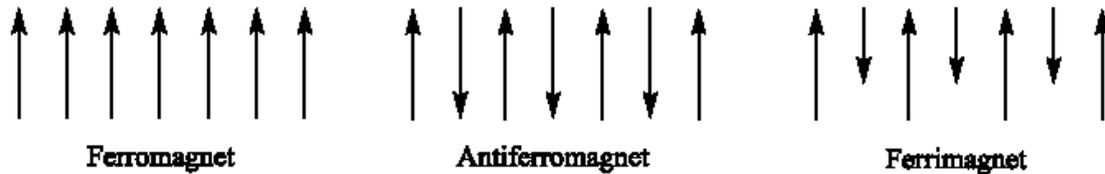


Abb. 23: Vergleich der Spinanordnung bei den kooperativen Magnetismusformen^[55]

Auch die Ferrimagneten sind in Weissche Bereiche aufgeteilt, so dass keine äußere Magnetisierung messbar ist. Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes lassen sich die Spins jedoch wie im Ferromagnet ausrichten, so dass ihr Verhalten sehr ähnlich ist. Die resultierende Sättigungsmagnetisierung M_S ist jedoch aufgrund des antiparallelen Anteils geringer. Auch der Ferrimagnetismus tritt erst unterhalb einer Grenztemperatur, ebenfalls Curietemperatur genannt, auf.

Typische Beispiele für Ferrimagnete sind Ferrite wie Fe_3O_4 (Magnetit).^[55]

2.4.2 Magnetische Anisotropie

Misst man die magnetische Suszeptibilität an einem ferromagnetischen, sphärischen Einkristall, so wird man feststellen, dass χ abhängig vom Winkel zur Probe ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass durch eine Spin-Bahn-Kopplung die Atomorbitale ihre kugelsymmetrische Form verlieren und daher die Spins im Kristall eine bestimmte Orientierung bevorzugen. Diese Ausrichtung wird leichte Achse genannt und besitzt die höchste Suszeptibilität. Die Anisotropieenergie E_a , die benötigt wird, um die Spins aus der leichten Achse heraus auszulenken, folgt aus

$$E_a = K \cdot \sin^2 \theta \quad \text{Gl. 3}$$

mit E_a Anisotropieenergie

K Anisotropiekonstante

θ Winkel zwischen M_S und der leichten Achse

Trägt man nun die Magnetisierung gegen die Stärke des äußeren Magnetfeldes auf, so folgt für ein äußeres Magnetfeld parallel zur leichten Achse und senkrecht zur leichten Achse (schwere Achse) der in Abbildung 24 gezeigte Zusammenhang:

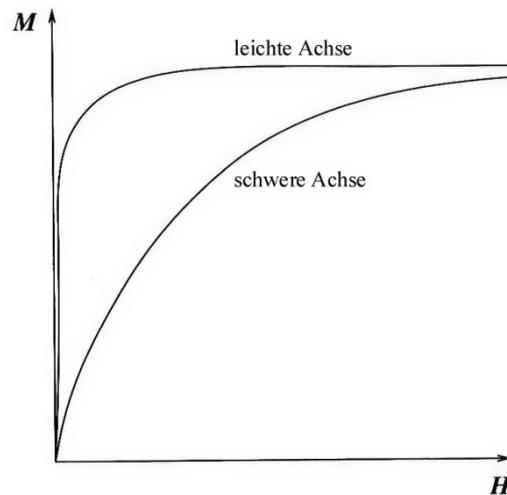


Abb. 24: Magnetisierung in Abhängigkeit von der Stärke des äußeren Feldes, parallel und senkrecht zur leichten Achse^[60]

Wie in Abbildung 24 zu sehen, wird bei einer Magnetisierung entlang der leichten Achse schneller eine höhere Magnetisierung erreicht als senkrecht dazu. Dies lässt sich dadurch erklären, dass senkrecht zur leichten Achse die größte Anisotropieenergie aufgewandt werden muss, um die Spins aus ihrer Vorzugsrichtung heraus auszulenken.

2.4.3 Magnetismus bei Nanopartikeln

Wie viele andere Eigenschaften auch verändern sich bei Nanopartikeln ihre magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von ihrer Größe. An dieser Stelle werden nur die Eigenschaften von Nanopartikeln aus ferromagnetischem Material betrachtet.

Wie bereits in Kapitel 2.4.1.3 besprochen, entstehen in ferromagnetischen Materialien Weissche Bereich, deren Ausdehnung sich aus einem Gleichgewicht zwischen magnetostatischem Energiegewinn durch Aufteilung in Domänen und Energieaufwand zur Bildung der Domänen, genauer gesagt der Blochschen Wände, ergibt. Unterschreitet die Partikelgröße die Größe einer Weisschen Domäne, so enthält dieser Feststoff nur noch einen einzigen Weisschen Bereich. Diese charakteristische Größe wird Einzeldomänengröße D_S genannt und liegt üblicherweise zwischen 10 und 100 nm.^[55]

Das Verhalten von Partikeln mit nur einem einzigen Weisschen Bereich unterscheidet sich von dem gängigen Verhalten der Ferromagneten. So ist die Koerzitivfeldstärke H_C größer als bei den makroskopischen Feststoffen, da die Richtung der Magnetisierung nur noch durch kohärente, also gleichzeitige Spinrotation aller im Teilchen enthaltener Spins und nicht mehr durch Verschiebung der Domänenwände bewirkt werden kann. Dieser Prozess benötigt jedoch mehr Energie. Nimmt die Größe des Partikels weiter ab, so verkleinert sich auch der Weissche Bereich, er umfasst also eine geringere Anzahl an Spins. Da dadurch die benötigte Energie zur kohärenten Spinrotation abnimmt, verringert sich der Betrag von H_C wieder.^[61,62] Die Abhängigkeit von H_C von der Temperatur ist in Abbildung 25 gezeigt.

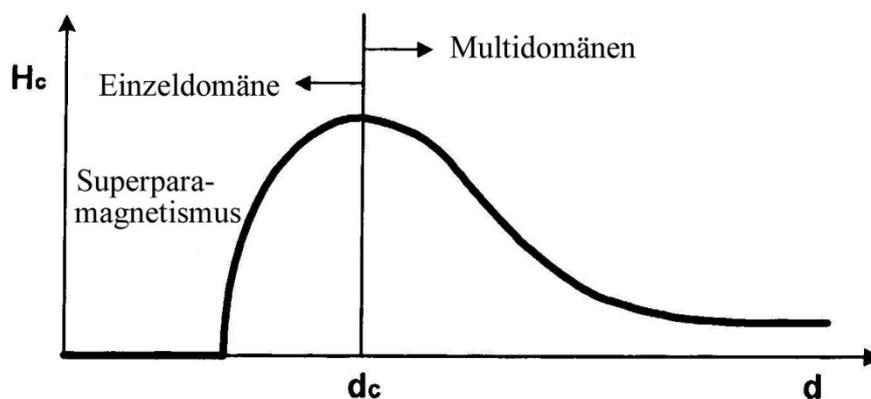


Abb. 25: Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von dem Partikeldurchmesser^[35]

Ab einer charakteristischen Teilchengröße fällt die Koerzitivfeldstärke auf Null, man spricht von Superparamagnetismus. In diesem Bereich ist die Rotation der Spins in dem Teilchen nur noch so wenig energetisch gehemmt, dass bereits Raumtemperatur genügt, um die Spins zu rotieren. Die Anisotropieenergie E_a verhält sich proportional zum Teilchenvolumen. In Abbildung 26 ist der Energieverlauf für die Rotation der Spins gezeigt.

Es fällt auf, dass 0 und 180° energetisch besonders günstige Orientierungen sind. Hierbei handelt es sich um die Ausrichtung parallel (0°) oder antiparallel (180°) zur leichten Achse. Das Maximum bei einem Winkel von 90° zur leichten Achse stellt die Energiebarriere da. Diese wird umso größer, je größer der Partikel und somit der Weissche Bereich ist. Der schwarze Graph stellt den Energieverlauf eines größeren Ein-Domänen-Partikels da, der rote den eines kleineren Partikels.

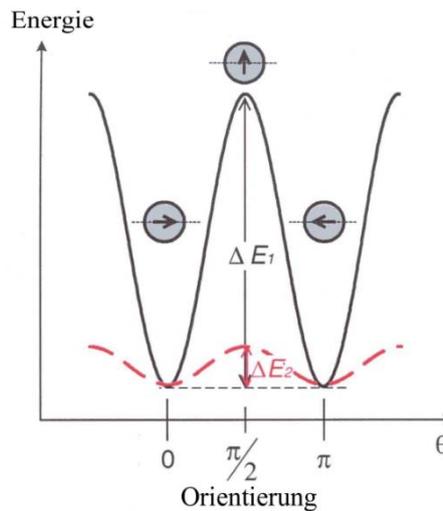


Abb. 26: Energieverlauf bei Spinrotation in Abhängigkeit von der Teilchengröße^[33]

Ist ΔE kleiner als $k \cdot T$, reagiert das magnetische Moment unmittelbar auf ein äußeres Feld, wird jedoch ohne äußeres Feld sofort wieder durch thermische Energie zerstört. Ein Superparamagnet zeigt daher nicht die von makroskopischen Ferromagneten bekannte Hystereseschleife.

Senkt man die Temperatur bei der Messung jedoch ab, so stellt man fest, dass unterhalb einer Temperatur T_B , der so genannten Blockierungstemperatur, erneut ferromagnetisches Verhalten auftritt. Ab dieser Temperatur gilt $k \cdot T < K \cdot V$, so dass die Energiebarriere ΔE ausreicht, um die freie Rotation der Spins zu blockieren.

Vermisst man eine Hystereseschleife eines einzelnen Einzel-Domänen-Partikels, so wird man feststellen, dass das Ergebnis stark vom Winkel des äußeren Feldes zur leichten Achse abhängt. Das Ergebnis der Messung ist in Abbildung 27 für die beiden Extremfälle senkrecht zur leichten Achse und in der Ebene der leichten Achse gezeigt:

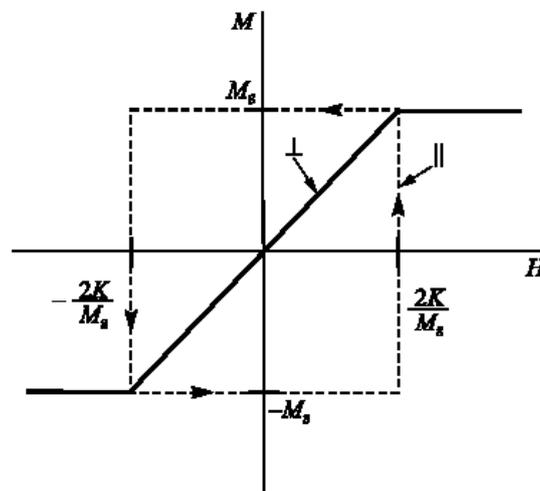


Abb. 27: Hystereseschleife eines Ein-Domänen-Partikels für senkrechte und parallele Ausrichtung des äußeren Feldes zur leichten Achse^[55]

Magnetische Nanopartikel

Das System nimmt stets den Zustand minimaler Energie ein. Die Gesamtenergie setzt sich zusammen aus dem Betrag der Anisotropieenergie E_a und der potentiellen Energie E_f durch das äußere Feld. Folgender Ausdruck muss also minimal werden:

$$E_{tot} = E_a + E_f = K \cdot \sin^2 \theta - M_S \cdot H \cdot \sin \theta \quad \text{Gl. 4}$$

- mit E_a Anisotropieenergie
 E_f potentielle Energie
 K Anisotropiekonstante
 θ Winkel zwischen M_S und der leichten Achse
 M_S Sättigungsmagnetisierung
 H Stärke des äußeren Feldes

Für $\theta = 90^\circ$, also für den Fall eines senkrecht zur leichten Achse angelegten Magnetfeldes, wird $\sin\theta = 1$, der Ausdruck ist also direkt abhängig von H . Daher ist auch die Magnetisierung direkt abhängig von H , es bildet sich keine Hysterese (durchgezogene Linie in Abbildung 27).

Für $\theta = 180^\circ$, also für den Fall eines parallel zur leichten Achse angelegten Magnetfeldes, wird $\sin\theta = 0$, d. h. die Gesamtenergie verliert ihre Abhängigkeit von H . Daher ändert sich auch die Magnetisierung bei Änderung des äußeren Magnetfeldes nicht. Erreicht das äußere Magnetfeld jedoch den Wert $H = 2K/M_S$, so springt die Magnetisierung von 0 auf 180° . Es resultiert eine maximal geöffnete Hysterese (gestrichelte Linie in Abbildung 27).

Da in der Regel die Hysterese-Schleife einer großen Zahl von Nanopartikeln mit zufällig orientierter leichter Achse bestimmt wird, folgt als Messergebnis ein Mittel aus beiden Extremfällen, wie es in Abbildung 28 gezeigt ist.

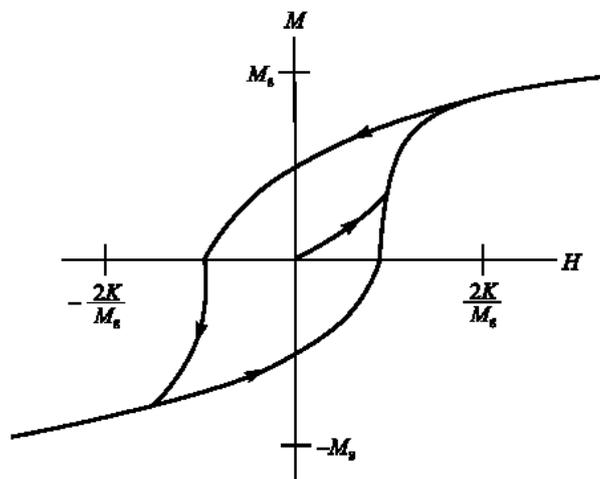


Abb. 28: Hysterese-Schleife für eine Probe zufällig orientierter Einzel-Domänen-Partikel^[55]

2.5 Chemische Reaktoren

Der chemische Reaktor ist das grundlegende Element jeder chemischen Synthese. Aufgrund der großen Vielfalt an chemischen Reaktionen ist es nötig, für jede chemische Reaktion den geeigneten Reaktor zu wählen. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen diskontinuierlich, halbkontinuierlich und kontinuierlich betriebenen Systemen, die ein- oder mehrphasig betrieben werden können^[63].

2.5.1 Diskontinuierliche Reaktoren

Diese Reaktoren werden vor Reaktionsbeginn mit den benötigten Chemikalien befüllt und anschließend wird die Reaktion gestartet. Dies kann beispielsweise durch Temperaturerhöhung oder Zugabe eines weiteren Reaktionspartners erfolgen. Die Reaktionslösung verbleibt dann für die Reaktionszeit in dem Reaktor. Anschließend wird die Reaktion z. B. durch plötzliche Temperaturverminderung gestoppt. Die Reaktionslösung wird dann zur weiteren Aufarbeitung aus dem Reaktor entnommen. Der Reaktor muss nun gereinigt und kann dann erneut verwendet werden.

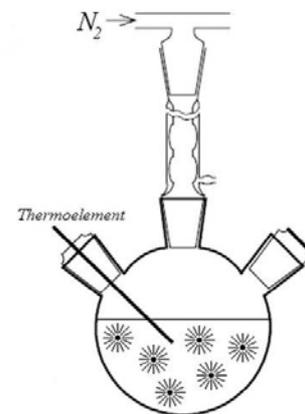


Abb. 29: Reaktionskolben^[25]

Es handelt sich hierbei um einen homogenen, instationären Prozess, d. h. es treten keine räumlichen Konzentrations- oder Temperaturgradienten auf, mit der Zeit verändert sich jedoch die Zusammensetzung der Reaktionslösung. Diese Annahme ist jedoch nur berechtigt, wenn die Mischzeit t_m viel kleiner ist als die Zeitkonstante der Reaktion t_r .^[63] Diese ergibt sich aus folgender Gleichung:^[64]

$$t_r = \frac{c_0}{r_0} \quad \text{Gl. 5}$$

mit t_r Zeitkonstante der Reaktion

c_0 Startkonzentration

r_0 Reaktionsgeschwindigkeit unter Startbedingungen

In der Praxis sollte die Mischzeit höchstens 10% der Zeitkonstante der Reaktion betragen.^[63] Daher ist eine geeignete Wahl der Rührers sehr wichtig.

Ein Vorteil dieser Reaktoren ist ihre hohe Flexibilität und vor allem eine beliebig lang einstellbare Reaktionszeit für das gesamte Gemisch. Dieser Reaktor sollte daher vor allem bei Reaktionen mit sehr langer oder sehr kurzer Reaktionszeit eingesetzt werden. Außerdem können während der Reaktion noch weitere Edukte zugefügt werden.

Ein gravierender Nachteil ergibt sich jedoch aus der Instationarität des Prozesses. Hierdurch wird eine genaue Regelung der Reaktionsparameter vor allem der Temperatur sehr aufwendig. Daher sind die Ergebnisse aus diesen Reaktoren nur bedingt reproduzierbar.

Ein Beispiel für diesen Reaktortyp ist der Rührkesselreaktor, dessen Unterart der in chemischen Laboren weit verbreitete Reaktionskolben ist. Dieser ist in Abbildung 29 dargestellt.

2.5.2 Kontinuierliche Reaktoren

Bei kontinuierlich betriebenen Reaktoren werden die Reaktionspartner dem System permanent zugeführt und das Produktgemisch in gleichen Mengen entnommen, so dass gilt:

$$\dot{V}_E = \dot{V}_A$$

mit \dot{V}_E Volumenstrom am Reaktoreingang

\dot{V}_A Volumenstrom am Reaktorausgang

Da alle Parameter zeitlich konstant gehalten werden, handelt es sich bei kontinuierlich betriebenen Reaktoren stets um stationäre Systeme.

Auch bei diesen Reaktoren ist ein möglichst augenblickliches Vermischen der Reaktanden sehr wichtig. Hier gilt, dass die Mischzeit höchstens 10% der hydrodynamischen Verweilzeit τ betragen darf, die definiert ist durch:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_E} \quad \text{Gl. 6}$$

mit V Volumen des Reaktors

\dot{V}_E Volumenstrom in den Reaktor

Vorteile dieses Reaktortypen sind eine mögliche Automatisierung des Prozesses, eine Eliminierung der zur Reinigung des diskontinuierlich betriebenen Reaktors benötigten Totzeit und eine gleich bleibende Produktqualität aufgrund der Stationarität.

Als Nachteile sind eine geringere Flexibilität und verhältnismäßig hohe Investitionskosten zu nennen.

Diese Produktionsart wird heutzutage für nahezu alle Massenprodukte angewendet. Beispiele hierfür sind der kontinuierlich betriebene Rührkessel (kRK) und der Rohrreaktor (SR).^[63]

2.5.3 Halbkontinuierliche Reaktoren

Hierbei wird entweder nur ein Reaktionspartner kontinuierlich zugeführt oder die Reaktionsprodukte kontinuierlich abgeführt, obwohl keine Reaktanden nachgeliefert werden.

Dieser Reaktortyp wird nur relativ selten bei speziellen Reaktionen (z. B. der Nitrierung) eingesetzt. Dieser Reaktor arbeitet wie der in 2.5.1 beschriebene diskontinuierliche Reaktor instationär.

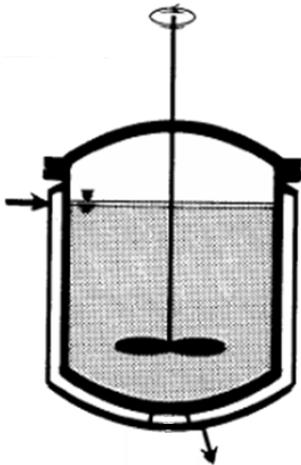
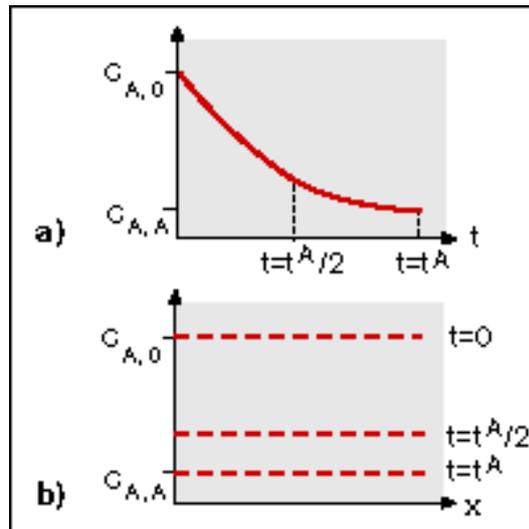
2.5.4 Ideale Reaktoren

Um die Vielzahl chemischer Reaktoren besser miteinander vergleichen zu können und somit die Wahl des geeigneten Reaktors zu erleichtern, fasst man sie zu 3 idealen Grundtypen zusammen, die sich mathematisch einfach beschreiben lassen. Man unterscheidet:

- Ideal durchmischter absatzweise betriebener Rührkesselreaktor (RK)
- Ideal durchmischter kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktor (kRK)
- Idealer Strömungsrohrreaktor (SR)

Die Charakteristika dieser unterschiedlichen Reaktortypen werden in den folgenden Abschnitten besprochen.

2.5.4.1 Absatzweise betriebener Rührkesselreaktor (RK)

Abb. 30: Rührkesselreaktor^[65]Abb. 31: Konzentrationsverlauf beim Rührkesselreaktor^[65]

Bei diesem Idealmodell, das in Abbildung 30 gezeigt ist, wird davon ausgegangen, dass der Inhalt der Reaktionskammer zu jedem Zeitpunkt bis in den molekularen Bereich vollständig durchmischt ist. Daher treten wie in Abbildung 31b zu sehen weder örtliche Konzentrations- noch Temperaturgradienten auf, das Reaktionsgemisch ist homogen. Da sich jedoch die Zusammensetzung der Reaktionslösung wie in Abbildung 31a gezeigt zeitlich mit Fortschreiten der Reaktion verändert, handelt es sich um einen instationären Prozess. Dieser Reaktortyp wird als instationär und homogen bezeichnet.

Das Volumen V des Reaktionsgemisches ist während der Reaktion nicht zwangsweise konstant, das Volumen kann sich durch die Reaktion selbst aber auch durch äußere Einflüsse wie Aufheizen oder Abkühlen verändern. Da viele der verwendeten Rührkesselreaktoren wie z. B. Reaktionskolben eine Möglichkeit zum Druckausgleich mit der Umgebung besitzen, bleibt der Druck meist konstant.

Die Wärme im Rührkesselreaktor wird entweder durch die Reaktorwand mit der Umgebung ausgetauscht oder durch die Reaktion selbst beeinflusst.

Unter Leistung eines Reaktors versteht man die Menge an Produkt pro Zeit. Bei einem absatzweise betriebenen System besteht diese Zeit aus der Reaktionszeit t_R und der Totzeit t_T , die zur Reinigung und Wiederbefüllung der Reaktors gebraucht wird, so dass gilt:

$$L_{KR} = \frac{n_{\text{Prod}}}{t_R + t_T} \quad \text{Gl. 7}$$

Mit L_{KR} Leistung eines Rührkesselreaktors

n_{Prod} produzierte Stoffmenge

t_R Reaktionszeit

t_T Totzeit

Da die Reaktion zu jedem beliebigen Zeitpunkt unterbrochen werden kann, ist die Reaktionszeit bei diesem Reaktor beinahe beliebig zu wählen.

2.5.4.2 Kontinuierlich betriebener idealer Rührkesselreaktor (kRK)

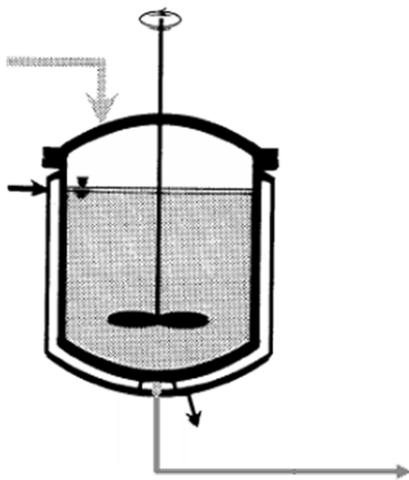


Abb. 33: kontinuierlicher Rührkessel^[65]

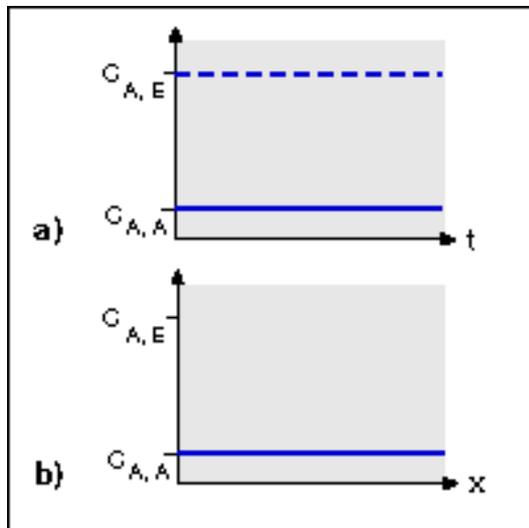


Abb. 32: Konzentrationsverlauf im kRK^[65]

Auch dieser Reaktortyp, in Abbildung 33 gezeigt, gilt als ideal, wenn keine örtlichen Konzentrationsgradienten in der Reaktionskammer auftreten, wie es in Abbildung 32b zu sehen ist. Dies bedeutet, dass die dem Reaktor zugeführten Komponenten augenblicklich vollständig mit dem bereits im Reaktor befindlichen Inhalt vermischt werden. Außerdem verändert sich nach einer gewissen Einlaufphase auch zeitlich gesehen die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches nicht mehr, wie in Abbildung 32a gezeigt ist. Es handelt sich daher um einen homogenen stationären Reaktortypen.

Da bei dem kRK die Konzentrationen im Ausgangsstrom und im Kessel identisch sind, bedeutet dies, dass die Reaktion bei niedrigen Edukt- und hohen Produktkonzentrationen ablaufen muss.

Das vom Reaktionsgemisch eingenommene Volumen ist bei diesem Reaktor im Gegensatz zum absatzweise betriebenen Rührkessel konstant. Volumenänderungen im Kessel würden zu einer Druckerhöhung und damit zu einer Erhöhung des Volumenstromes am Ausgang führen. Bei Flüssigphasenreaktionen ist dieser Effekt jedoch meist zu vernachlässigen und es gilt.^[63]

$$\dot{V}_E = \dot{V}_A$$

mit \dot{V}_E Volumenstrom am Reaktoreingang

\dot{V}_A Volumenstrom am Reaktorausgang

Wärme wird bei diesem Reaktor entweder durch die Reaktorwand mit der Umgebung ausgetauscht, durch die Reaktion beeinflusst oder über den Zu- und Ablauf verändert. Da es sich um einen stationären Reaktortypen handelt, muss die allgemeine Wärmebilanz nach der Einlaufphase null betragen.

Als Maß für die Reaktionszeit wird bei kontinuierlich betriebenen Reaktoren die hydrodynamische Verweilzeit τ eingeführt. Diese ergibt sich aus:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_E} \quad \text{Gl. 8}$$

mit V Reaktionsgemisch eingenommenes Volumen im Reaktor

\dot{V}_E Volumenstrom am Eingang des Reaktors

Die Leistung eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels ergibt sich damit aus:

$$L_{kRK} = c_{\text{Prod}} \cdot V_A = \frac{n_{\text{Prod}}}{\tau} \quad \text{Gl. 9}$$

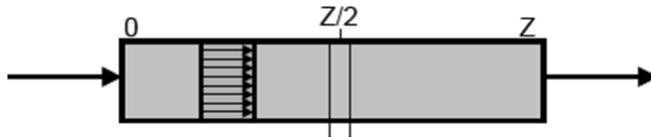
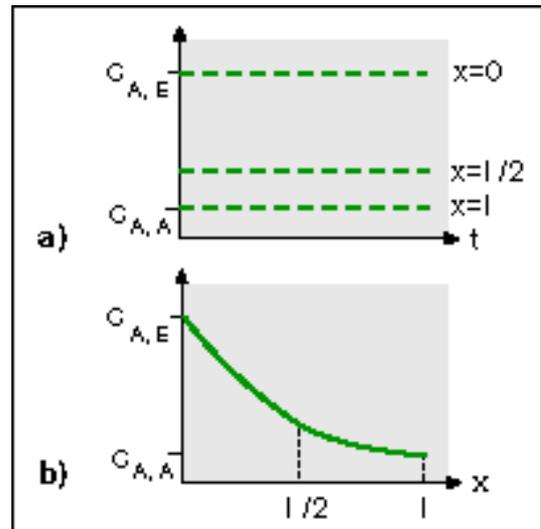
mit L_{kRK} Leistung eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels

n_{Prod} erzeugte Stoffmenge des Produktes

τ hydrodynamische Verweilzeit

Als Einlaufzeit, d. h. die Zeit bis zur Einstellung konstanter stationärer Bedingungen, für kRK wird meist von der fünffachen hydrodynamischen Verweilzeit ausgegangen.^[63]

2.5.4.3 Ideales Strömungsrohr (SR)

Abb. 34: Strömungsrohr der Länge Z ^[65]Abb. 35: Konzentrationverlauf in SR^[65]

Bei einem idealen Strömungsrohr wird von einer Pfropfenströmung innerhalb des Rohres ausgegangen, wie in Abbildung 34 angedeutet. Dies bedeutet, dass keine radialen Konzentrations- und Temperaturgradienten auftreten, da eine ideale radiale Durchmischung vorliegt. Außerdem verhindert die Pfropfenströmung jede Dispersion oder Wärmeleitung in axialer Richtung. Daraus folgt, dass nach einer gewissen Einlaufzeit die Zusammensetzung der Reaktionslösung an einem bestimmten Ort X – wobei X zwischen Eingang (in Abbildung 27 Position 0) und Ausgang (Position Z) liegen muss – zeitlich konstant ist, das aber die Zusammensetzung dieser Lösung sich in Abhängigkeit vom Abstand X zum Reaktoreingang, also mit steigender Reaktionszeit verändert wie in Abbildung 35b gezeigt. Der zeitliche Ablauf einer Reaktion in einem Kolben wird also im SR zu einem räumlichen Ablauf verändert. Beim idealen Strömungsrohr handelt es sich also um einen stationären inhomogenen Reaktortypen.^[64]

Auch bei diesem Reaktor ist das von dem Reaktionsgemisch eingenommene Volumen konstant, so dass auch hier eine Volumenänderung im Reaktor durch äußere Einflüsse wie Temperaturerhöhung oder durch die Reaktion selbst in einer Druckveränderung und schlussendlich in einer Veränderung des Ausgangsvolumenstromes resultieren würde.

Die Wärmebilanz des Strömungsrohres ergibt sich aus der Summe der aus der über die Reaktorwand ausgetauschten Wärme und der durch die Reaktion entstandenen oder verbrauchten Wärme.

Die hydrodynamische Verweilzeit und die Leistung eines Strömungsrohres können analog wie bei einem kRK berechnet werden.

2.5.4.4 Kaskade kontinuierlich betriebener Rührkesselreaktoren

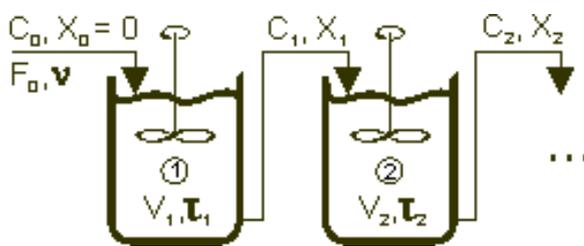


Abb. 36: Rührkesselkaskade^[65]

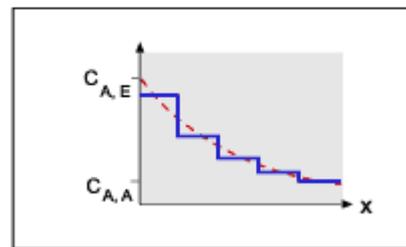


Abb. 37: Konzentrationsverlauf^[65]

Da sowohl kRK als auch SR in ihrem Verhalten ideale Extremfälle darstellen, werden reale Reaktoren oft als Kombination idealer Reaktoren dargestellt. An dieser Stelle soll nur die häufigste Möglichkeit, eine Kaskade kontinuierlicher Rührkessel erwähnt werden.

Bei einer Kaskade von kRK werden mehrere Rührkessel hintereinander geschaltet, wie es in Abbildung 36 gezeigt ist. Dabei entsprechen die Ausgangskonzentrationen der Kessel den Eingangskonzentrationen des Nachfolgers. Ist die Kinetik der Reaktion bekannt, lässt sich daraus der Umsatz für eine beliebige Anzahl n der Kessel berechnen. Hierbei fällt auf, dass der Umsatz immer zwischen dem eines kRK (entspricht $n=1$) und dem eines SR (entspricht $n=\infty$) liegt.

Auch der örtliche Konzentrationsverlauf nähert sich dem eines idealen Strömungsrohres mit steigender Kesselzahl immer mehr an. Dies ist in Abbildung 37 dargestellt.

 2.5.5 Verweilzeit-Verteilung

Die Verweilzeitverteilung ist eine sehr wichtige Größe, um die idealen Reaktortypen zu charakterisieren und um die Abweichungen realer Reaktoren vom idealen Verhalten zu bestimmen.

Die hydrodynamische Verweilzeit selber ist ein bei kontinuierlich betriebenen Reaktoren eingeführtes Maß für die Reaktionszeit im Reaktor und wird definitionsgemäß berechnet durch:

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_E} \quad \text{Gl. 10}$$

mit V Reaktionsgemisch eingenommenes Volumen im Reaktor

\dot{V}_E Volumenstrom am Eingang des Reaktors

Da jedoch ein in den Reaktor eintretendes Volumenelement nicht immer zwangsweise den gleichen Weg vom Eingang zum Ausgang zurückgelegt haben muss und auch die Strömungsgeschwindigkeiten variieren können, ist auch die Verweilzeit der Volumenelemente im Reaktor nicht einheitlich, sondern unterliegt einer für den Reaktortypen charakteristischen Verteilung. Da diese großen Einfluss auf Leistung des Reaktors und Qualität des Produktes besitzt, sollte diese exakt bestimmt werden.

Die Verweilzeitverteilung $E(t)$ gibt also an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Teil der zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Reaktor gelangten Flüssigkeit diesen zum Zeitpunkt t wieder verlässt. Da nach unendlich langer Zeit alle zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Reaktor gelangten Stoffe dieser wieder verlassen haben, muss gelten:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad \text{Gl. 11}$$

Alternativ kann auch die Summenfunktion der Verweilzeitverteilung $F(t)$ angegeben werden. Sie gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der das Volumenelement der Reaktor in der Zeitspanne zwischen 0 und t wieder verlassen hat. Mathematisch gesehen gilt daher:

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt \quad \text{Gl. 12}$$

Um unterschiedliche Reaktoren besser miteinander vergleichen zu können, wird die Verweilzeitverteilung häufig auf die reduzierte Verweilzeit θ bezogen.^[66] Diese dimensionslose Größe ergibt sich durch:

$$\theta = \frac{t}{\tau}$$

Gl. 13

mit θ reduzierte Verweilzeit
 t Zeit
 τ hydrodynamische Verweilzeit

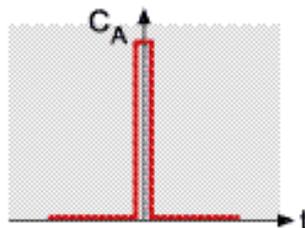
2.5.5.1 Messung der Verweilzeit

Um die Verweilzeit-Verteilung experimentell bestimmen zu können, muss das zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Reaktor eintretende Volumenelement markiert werden können. Diese Markierungssubstanz, Tracer genannt, muss am Ausgang auch in geringen Konzentrationen leicht zu messen sein, muss die gleiche Dichte und Viskosität des Reaktorinhalts haben, muss inert sein und darf nicht vom Reaktor adsorbiert werden. Häufig werden elektrisch leitfähige, radioaktive oder durch Absorptionsmessungen nachzuweisende Stoffe eingesetzt.^[63]

Mit Hilfe der Tracerlösung wird am Eingang des Reaktors ein Signal erzeugt und die Antwort des Systems am Ausgang gemessen. Es gibt verschiedene Arten, Signale zu erzeugen. Die häufigsten sind jedoch die Pulsfunktion und die Sprungfunktion. Auch ein beliebiges Signal kann zur Bestimmung der Verweilzeit-Verteilung herangezogen werden.^[67]

2.5.5.1.1 Pulsfunktion

Hierbei wird die gesamte Tracerlösung innerhalb einer möglichst kurzen Zeit am Reaktoreingang zugegeben. Idealerweise soll ein Signal in Form der Diracschen Deltafunktion erzeugt werden. In der Praxis sollte die Zugabezeit höchstens 1% der dynamischen Verweilzeit τ betragen.^[63]

Abb. 38: Pulssignal^[65]

Als Antwort erhält man am Ausgang des Reaktors die so genannte C-Kurve, deren Werte auf die maximale mittlere Konzentration $c_0 = n_{\text{tracer}}/V_{\text{Reaktor}}$ bezogen sind. Für die Verweilzeitverteilung ergibt sich

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \cdot C(t) \quad \text{Gl. 14}$$

Ein Vorteil dieser Technik ist, dass die Verweilzeitverteilung quasi direkt gemessen wird. Nachteilig ist jedoch die experimentell schwierige Erzeugung eines Eingangspulses in Form einer Diracschen Deltafunktion.

2.5.5.1.2 Sprungfunktion

Bei dieser Technik zum Zeitpunkt $t = 0$ die Konzentration des Tracers sprunghaft von null angehoben und im weiteren Verlauf konstant gehalten, wie in Abbildung 39 gezeigt.

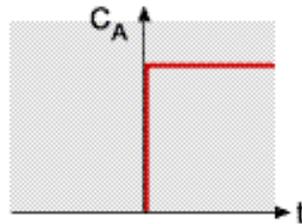


Abb. 39: Sprungsignal^[65]

Die Antwort des Systems am Ausgang in Form der C-Kurve wird auf die Tracerkonzentration c_0 am Eingang bezogen. Die so erhaltene dimensionslose Antwortkurve $F(t)$ wird als Summenkurve der Verweilzeit bezeichnet.^[68] Sie erfasst alle Volumenelemente, die nach der Zeit t den Reaktor wieder verlassen haben. Nach unendlich langer Zeit strebt daher die Summenkurve den Wert 1 an. Der Zusammenhang mit der Verweilzeitverteilung $E(t)$ ergibt sich aus:

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt$$

2.5.5.1.3 Beliebige Eingangsfunktion

Sowohl die Puls- als auch die Sprungfunktion sind idealisierte Eingangsfunktionen, die in der Praxis nur schwer erzeugt werden können. Es ist daher oftmals wünschenswert, aus der Veränderung einer beliebigen Eingangsfunktion durch den Reaktor auf die Verweilzeitverteilung schließen zu können.

Da man jedes Signal als Aneinanderreihung von vielen Pulsen sehen kann, die alle durch die Übertragungsfunktion E des Systems verändert werden, folgt das Ausgangssignal Y aus einer Faltung des Eingangssignals X mit der Verweilzeitverteilungsfunktion E . Es gilt:

$$Y = X * E \qquad \text{Gl. 15}$$

Nach Messung von X und Y lässt sich E durch den umgekehrten Prozess, einer Entfaltung von Y mit X , ermitteln.^[69]

2.5.5.2 *Verweilzeit-Verteilung von idealen Reaktoren*

Die bereits in Abschnitt 2.5.4 vorgestellten idealen Reaktoren verfügen über ein berechenbares Misch- und Flussverhalten. Daher lassen sich die Verweilzeitverteilungen genau berechnen und können als Modellvorlagen für reale Reaktoren dienen. In diesem Abschnitt werden daher die Verweilzeitverteilungen von absatzweise betriebenen Rührkessel, kontinuierlich betriebenen Rührkessel und idealem Strömungsrohr aufgezeigt und erläutert.

2.5.5.2.1 Absatzweise betriebener Rührkessel

Beim absatzweise betriebenen Rührkessel entspricht die Verweilzeit der Reaktionszeit des Reaktionsgemisches in dem Kessel. Eine Verteilung könnte höchstens durch zu langsame Entnahme des Produktes aus dem Kessels entstehen, falls die Reaktion zu diesem Zeitpunkt noch nicht beendet ist. Meist ist die Reaktion jedoch bereits vorher gestoppt, so dass dieser Effekt nicht auftritt.

2.5.5.2.2 Kontinuierlich betriebener Rührkessel

Tritt zum Zeitpunkt $t = 0$ eine Menge n_0 des Tracers in den Reaktor ein, so liegt aufgrund der idealen Durchmischung augenblicklich im gesamten Reaktorvolumen eine Konzentration von $c_0 = n_0/V$ vor. Die Konzentration des Tracers im Ausgangsstrom ist daher ebenfalls zum Zeitpunkt $t = 0$ maximal und nimmt anschließend exponentiell ab. Es ergibt sich:

$$E(t) = \frac{1}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Gl. 16}$$

oder $E(\theta) = e^{-\theta}$ Gl. 17

Die Summenfunktion F ergibt sich damit zu:

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Gl. 18}$$

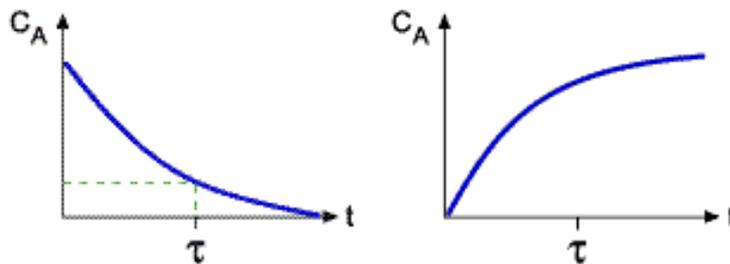


Abb. 40: $E(t)$ und $F(t)$ eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels^[65]

Wie in Abbildung 40 zu sehen, ist die wahrscheinlichste Verweilzeit null. Nach der hydrodynamischen Verweilzeit τ befinden sich noch $1/e = 37\%$ im Reaktor, nach $5 \cdot \tau$ noch 1% . In der Praxis wird daher davon ausgegangen, dass ein kRK nach einer Zeit von 5τ nach einer Änderung seinen neuen stationären Zustand erreicht hat. Der kRK ist somit der Reaktor mit der breitesten Verweilzeitverteilung.^[63]

2.5.5.2.3 Strömungsrohr

Aufgrund der Pfropfenströmung in einem idealen Strömungsrohr, durch die jede axiale Vermischung verhindert wird, wirkt sich dieser Reaktor lediglich als Verzögerungsglied auf das Eingangssignal aus. $E(t)$ und $F(t)$ sind in Abbildung 41 dargestellt.

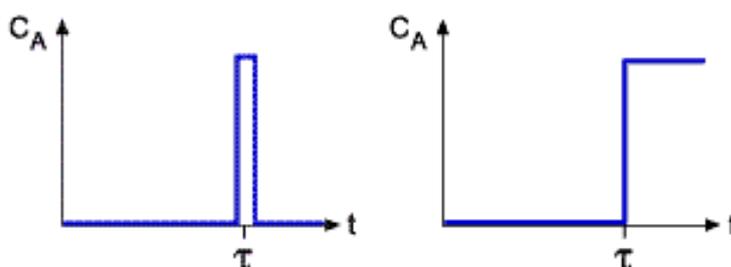


Abb. 41: $E(t)$ und $F(t)$ eines idealen Strömungsrohres^[65]

Das Strömungsrohr hat die schmalste Verweilzeitverteilung aller kontinuierlich betriebenen Reaktoren und ist damit mit dem absatzweise betriebenen Rührkessel zu vergleichen. Daher sind auch die Umsätze in beiden Reaktoren identisch.^[63]

2.5.6 Reale Reaktoren

Bei den unter Kapitel 2.5.4 besprochenen idealen Reaktoren wurde ein definiertes hydrodynamisches Verhalten vorausgesetzt. Beim kRK soll eine vollständige und augenblickliche Vermischung im Kessel vorliegen, während beim SR von einer Pfropfenströmung ohne axiale Vermischung ausgegangen werden soll. In der Realität weicht jedoch das Verhalten von Reaktoren häufig von den für ideale Bedingungen getroffenen Voraussagen ab. So können bei kRK schlecht durchmischte Totzonen (Abbildung 42 Nr. 1) oder Kurzschlussströme (Abbildung 42 Nr. 2) entstehen, während bei Rohrreaktoren Strömungsprofile, axiale Dispersion und ebenfalls Totzonen (Abbildung 42 Nr. 1) vorliegen können. Nur in den Bereichen 3 und 4 in Abbildung 42 herrschen ideale Bedingungen.

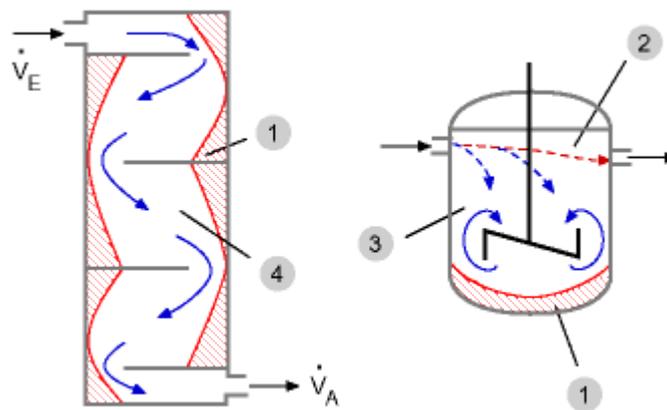


Abb. 42: Abweichungen vom idealen Verhalten beim kRK (rechts) und SR (links)^[65]

2.5.7 Verweilzeitverteilung realer Reaktoren

Die Auswirkungen der in Abschnitt 2.5.6 gezeigten Abweichungen vom idealen Verhalten lassen sich am besten über die realen Verweilzeitverteilungen charakterisieren.

Hierzu wurden Modelle entwickelt, die zur Charakterisierung der realen Reaktoren mittels einem oder mehrerer Parametern an die reale Verweilzeitverteilung angepasst werden können. Im Folgenden werden die beiden gängigsten Modelle mit einem Parameter vorgestellt; das Zellenmodell, das auf dem Verhalten einer Rührkesselkaskade basiert, und das Dispersionsmodell, das das Verhalten eines SR den realen Bedingungen anpasst.

2.5.7.1 Rührkesselkaskade/Zellenmodell

Die Verweilzeitverteilung einer Rührkesselkaskade, die bereits in Kapitel 2.5.4.4 erläutert wurde, kann sehr gut zur Beschreibung von realen Reaktoren herangezogen werden und wird daher an dieser Stelle besprochen.

Hierbei ist die Ausgangsfunktion des kRK die Eingangsfunktion des nächsten, d. h. die Übertragungsfunktion ergibt sich aus dem Falten der Übertragungsfunktionen der Rührkessel, die in Abschnitt 2.5.5.2.2 erklärt worden ist. Es folgt:^[67]

$$E(\theta) = \frac{N \cdot (N \cdot \theta)^{N-1}}{(N-1)!} \cdot e^{-N\theta}$$

Gl. 19

mit $E(\theta)$ Verweilzeit-Verteilung der Kaskade

N Kesselzahl

θ reduzierte Verweilzeit (siehe Abschnitt 2.5.5)

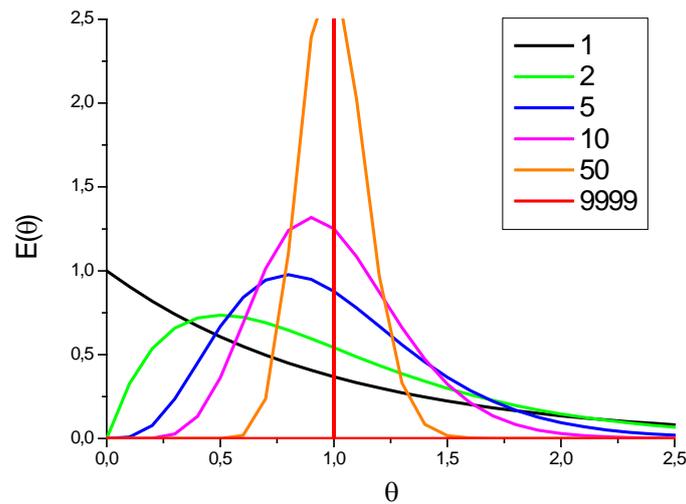


Abb. 43: Verweilzeit-Verteilung und Summenfunktion von Rührkesselkaskaden

Wie in Abbildung 43 zu erkennen, entspricht die Verweilzeitverteilung einer Rührkesselkaskade mit der Kesselzahl $N=1$ der eines einzelnen Kessels. Erhöht sich die Kesselzahl, so ähnelt die Verweilzeitverteilung mehr und mehr der eines idealen Strömungsrohres. Daher eignet sich die Kesselzahl N zur Charakterisierung realer Reaktoren. Die Varianz der reduzierten Verweilzeit ergibt sich aus:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N}$$

Gl. 20

mit σ Varianz der reduzierten Verweilzeit

N Kesselzahl

 2.5.7.2 Dispersionsmodell

Auch dieses Modell dient zur Beschreibung realer Reaktoren. Anders als beim Zellenmodell wird hierbei jedoch nicht von einem kRK ausgegangen, sondern von dem idealen SR, dessen Pfropfenströmung durch einen axialen Diffusionsterm erweitert wird.

Der Parameter dieses Modells ist die dimensionslose Bodensteinzahl, die definiert wird als:^[63]

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad \text{Gl. 21}$$

mit Bo Bodensteinzahl
 u Strömungsgeschwindigkeit
 L Reaktorlänge
 D_{ax} axialer Dispersionskoeffizient

Bei der Bodensteinzahl handelt es sich im Grunde um das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Konvektion und Dispersion.

Ist die Konvektion viel Größer als die Diffusion ($u \cdot L \gg D_{ax}$), gilt für die Bodensteinzahl $Bo \rightarrow \infty$, ist die Konvektion vernachlässigbar ($u \cdot L \ll D_{ax}$), so folgt $Bo \rightarrow 0$. Bei einem idealen SR wäre also die Bodensteinzahl ∞ , bei einem idealen kRK 0.

Für die Verweilzeitverteilung ergibt sich daraus:^[70,71]

$$E(\theta) = \frac{1}{2\theta} \cdot \sqrt{\frac{Bo}{\pi \cdot \theta}} \cdot e^{-\frac{(1-\theta)^2 \cdot Bo}{4\theta}} \quad \text{Gl. 22}$$

Für die mittlere Verweilzeit und ihre Varianz folgen:

$$\theta = 1 + \frac{2}{Bo} \quad \text{Gl. 23}$$

und $\sigma^2 = \frac{2}{Bo} + \frac{8}{Bo^2}$ Gl. 24

Abbildung 44 zeigt Verweilzeitverteilung und Summenfunktion des Dispersionsmodells in Abhängigkeit von der Bodensteinzahl.

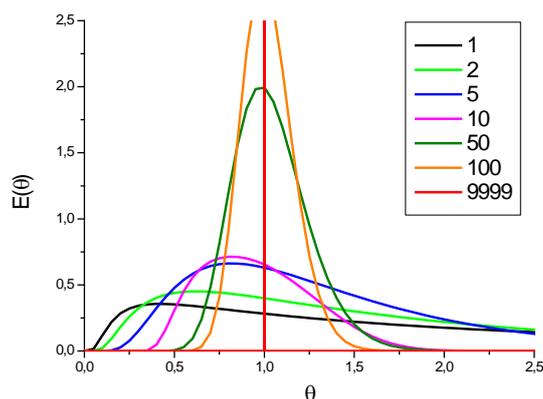


Abb. 44: $E(\theta)$ und $F(\theta)$ in Abhängigkeit von der Bodensteinzahl

Obwohl vom Ansatz vollkommen verschieden, gehen Dispersions- und Zellenmodell bei geringem Dispersionseinfluss, also bei einem Verhalten ähnlich eines idealen SR ineinander über, es gilt:

$$N \approx \frac{Bo}{2} \quad \text{Gl. 25}$$

Dies lässt sich auch durch Vergleich von der Verweilzeit-Verteilung aus Abbildung 43 für eine Kesselzahl von 50 mit dem Ergebnis für eine Bodensteinzahl von 100 in Abbildung 44 erkennen.

2.5.7.3 Strömungsrrohr mit laminarem Strömungsprofil

Ein Sonderfall der realen Reaktoren ist das laminar durchströmte Rohr. Es handelt sich nicht um einen Idealreaktor, da ein Strömungsprofil im Rohr vorliegt, das hydrodynamische Verhalten lässt sich jedoch genau berechnen.

Strömt eine Flüssigkeit durch ein Rohr, so kann dies entweder turbulent oder laminar erfolgen. Bei einer turbulenten Strömung treten starke Verwirbelungen im Rohr auf, so dass nur geringe radiale Gradienten auftreten können. Ein Sonderfall der turbulenten Strömung ist die bei einem idealen SR angenommene Pfropfenströmung, bei der gar keine radialen Gradienten mehr angenommen werden.^[63]

Bei laminarer Strömung treten keine Turbulenzen auf, die Flüssigkeit strömt in sich nicht vermischenden Schichten durch das Rohr, d. h. jedes Volumenelement behält stets seinen

Abstand zur Rohrwand bei. Da die Schichten stärker von der Reibung an der Rohrwand gebremst werden, je dichter sie zur Rohrwand liegen, bildet sich ein radiales Strömungsprofil aus. Abbildung 45 zeigt einen Vergleich der Strömungsprofile von Pfropfenströmung (1), turbulenter Strömung (2) und laminarer Strömung (3):

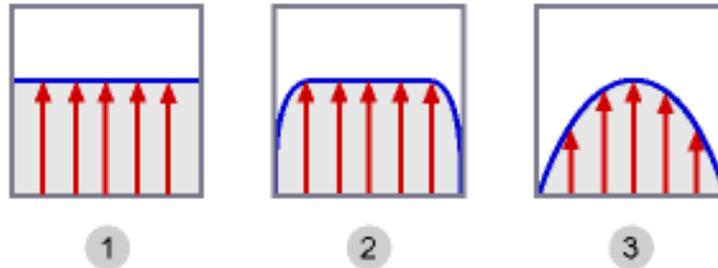


Abb. 45: Strömungsprofil im ideal (1), turbulent (2) und laminar (3) durchströmten Rohr^[65]

Es ergibt sich nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille^[72,73]

$$u(r) = \frac{2\dot{V}}{\pi \cdot r^2} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \quad \text{Gl. 26}$$

mit $u(r)$ Strömungsgeschwindigkeit des Fluids in Abhängigkeit von r

\dot{V} Volumenstrom

r_0 Radius des Rohres

r radiale Position des Fluids im Rohr

Hieraus folgt, dass die Geschwindigkeit des Fluids direkt an der Wand ($r = r_0$) Null beträgt, während in der Mitte des Rohres ($r = 0$) die Maximalgeschwindigkeit vorliegt. Hier gilt:

$$u_{\max} = \frac{2\dot{V}}{\pi \cdot r_0^2} \quad \text{Gl. 27}$$

mit $\tau = \frac{V}{\dot{V}}$ und $\frac{V}{\tau} = u_{\text{mittel}}$ folgt:

$$u_{\max} = 2 \cdot u_{\text{mittel}} \quad \text{Gl. 28}$$

Die Verweilzeit der Volumenelemente, die sich in der Mitte des Rohres aufhalten, ist also nur halb so groß wie die hydrodynamische Verweilzeit τ . Für $E(\theta)$ und $F(\theta)$ folgt:

$$E(\theta) = \frac{1}{2\theta^3} \quad \text{Gl. 29}$$

$$F(\theta) = 1 - \frac{1}{4\theta^2} \quad \text{Gl. 30}$$

Beide Funktionen sind jedoch nur im Bereich $\theta \geq 0.5$ gültig. Im Bereich $0 \leq \theta < 0.5$ werden sowohl $E(\theta)$ und $F(\theta)$ Null. Beide Funktionen sind in Abbildung 46 dargestellt:

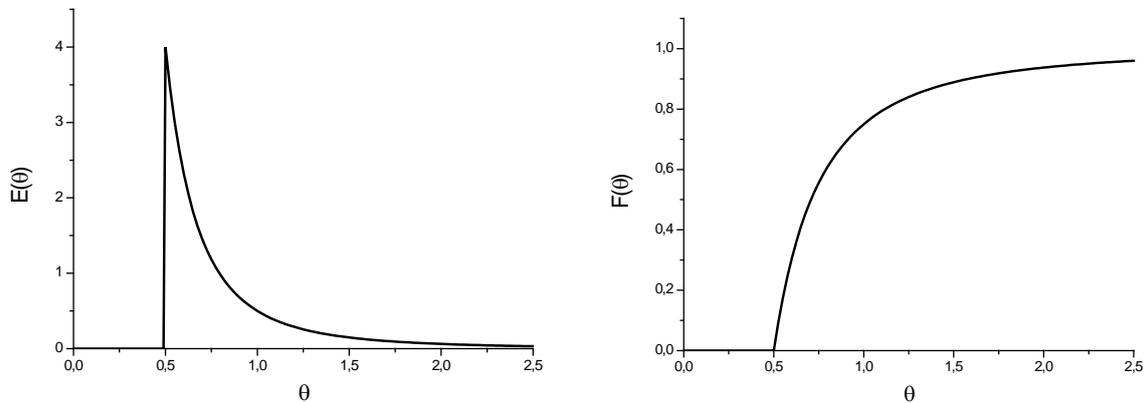


Abb. 46: $E(\theta)$ und $F(\theta)$ eines laminar durchströmten Rohrreaktors

Der Graph steigt ab einer Wert von $\theta = 0.5$, da die Volumenelemente in der Mitte des Rohres sich mit der doppelten mittleren Geschwindigkeit fortbewegen, und würde erst nach unendlich langer Zeit 1 erreichen, da die Volumenelemente an der Rohrwand keine Geschwindigkeit mehr besitzen. Nach 5τ befinden sich noch 1% der zum Zeitpunkt $t=0$ eingetretenen Substanz in dem Reaktor, so dass man davon ausgehen kann, dass ein laminar durchströmtes Rohr nach einer Veränderung der Eingangszusammensetzung eine Zeit von 5τ benötigt, um wieder in einen konstanten Betriebszustand zu gelangen.

Um die Auswirkungen auf ein Produkt besser einschätzen zu können, ist ein Vergleich mit den Verweilzeitfunktionen der idealen Reaktoren sinnvoll. Abb. 47 zeigt die Verweilzeitsummenfunktionen eines kRK, eines idealen SR und eines laminar durchströmten Rohres.

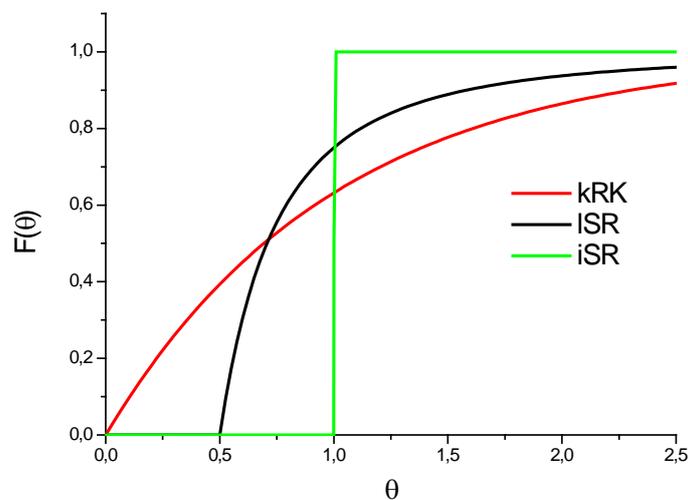


Abb. 47: Vergleich $F(\theta)$ von kontinuierlichem RK, idealem SR und laminarem SR

Es lässt sich erkennen, dass die Breite der Verweilzeitverteilung eines laminar durchströmten Rohres zwischen der eines kontinuierlich Rührkessels und der eines idealen Strömungsrohres liegt. Aufgrund seiner Form ist es nur schwer durch Zellen- oder Dispersionsmodell anzupassen.

Ob es sich in einem realen Rohrreaktor um einen turbulente oder um eine laminare Strömung handelt, kann durch Berechnung der Reynolds-Zahl bestimmt werden. Diese dimensionslose Größe gibt das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften an und wird berechnet durch:^[64]

$$\text{Re} = \frac{u_m \cdot L}{\nu} \quad \text{Gl. 31}$$

mit Re Reynolds-Zahl
u_m mittlere Strömungsgeschwindigkeit
L Rohrlänge
ν kinematische Viskosität

Als kritischer Wert wird hierbei eine Reynolds-Zahl von Re_{krit} = 2000 - 10000 angenommen. Bei Strömen mit Re < Re_{krit} liegt laminare Strömung vor, bei Re > Re_{krit} turbulente. Der Bereich mit Reynoldszahlen zwischen 2000 und 10000 wird Übergangsbereich genannt, es liegt weder rein laminare noch rein turbulente Strömung vor.^[63]

2.5.7.4 Reales Strömungsrohr

Die Abweichung in realen Strömungsrohren vom idealen Verhalten wird im Wesentlichen von folgenden drei Gründen verursacht: einem radialen Geschwindigkeitsprofil im laminaren Strömungsbereich (ab Re < 2000, siehe 2.5.7.3), einer axialen molekularen Diffusion ebenfalls im laminaren Bereich und einer axialen Vermischung durch Wirbelbildung im turbulenten Strömungsbereich (ab Re > 10000).^[63]

Zur Beschreibung realer Strömungsrohre wird meist das in Kapitel 2.5.7.2 beschriebene Dispersionsmodell herangezogen. Dabei gilt, dass ab einer Bodensteinzahl von Bo > 100 zur Reaktorauslegung Berechnungen auf Grundlage des idealen Strömungsrohres durchgeführt werden können. Ab Bo > 100 gilt das Strömungsrohr daher als quasi ideal.

2.6 „Statistical experimental design“

Beim „statistical experimental design“ handelt es sich um eine Methodik, die sich mit der Planung und Durchführung von Experimenten beschäftigt. Das Ziel dieser Methode ist es, den größtmöglichen Gewinn an Informationen aus einer möglichst geringen Zahl an Experimenten zu ziehen.^[74,75]

Die meisten Prozesse werden von mehr als einem Faktor beeinflusst. Um diese Abläufe optimieren zu können ist es nötig, diese Faktoren zu identifizieren und deren Einflüsse und gegenseitige Wechselwirkungen zu verstehen. Alle Einflussgrößen werden beim „statistical experimental design“ als Faktoren und alle untersuchten Produkteigenschaften als Antworten bezeichnet.

Die herkömmliche Herangehensweise, den Einfluss der Faktoren zu untersuchen, sieht vor, nur einen Faktor zurzeit zu verändern und die Auswirkungen auf das Produkt zu bestimmen. Diese Methode wird COST genannt. Ein Vorteil dieser Methode ist das einfache Auswerten der Daten und das übersichtliche Planen der Experimente. Diese Methode hat jedoch auch viele Nachteile. So ist bei komplexeren Prozessen oft eine Vielzahl von Experimenten nötig, um alle Faktoren zu untersuchen. Da nur ein Faktor zurzeit verändert wird, beinhalten alle gesammelten Daten keine Aussage über die Interaktion der Faktoren und somit über die Auswirkung von dem gleichzeitigen Variieren mehrerer Faktoren. Daher wird auf diese Weise nur selten die wirklich optimale Einstellung für die Parameter gefunden. Außerdem lässt die COST-Methode auch kaum Rückschlüsse über die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu.

Um diese Nachteile zu umgehen, ist die Methodik des „statistical experimental design“, DoE (design of experiment) genannt, entwickelt worden. Hiernach wird zuerst ein möglichst kleiner Satz an Experimenten geplant, in denen die Faktoren systematisch variiert werden. Die Ergebnisse werden anschließend mathematisch ausgewertet. So lassen sich die Einflüsse der Faktoren quantifizieren und die optimalen Einstellungen bestimmen. Die Wechselwirkungen der Faktoren miteinander können so ebenfalls bestimmt werden. Auch die Aussagekraft der Ergebnisse wird durch Ermittlung der Signifikanz genau bestimmt.^[76]

Der erste und vielleicht wichtigste Schritt im DoE-Prozess ist die genaue Formulierung der Fragestellung. Nur dadurch ist es möglich, einen Satz an Experimenten zu entwickeln, der auch alle wichtigen Fragen beantworten kann. Um dieses zu erreichen ist es durchaus sinnvoll, sein System durch Vorversuche bereits gut zu kennen. Dies hilft vor allem beim zweiten Schritt, dem Bestimmen der Faktoren und deren Variationsbereich. Der DoE-Prozess kann

nur funktionieren, wenn der experimentelle Bereich sinnvoll gewählt ist. Im dritten Schritt muss nun die Strategie festgelegt werden, die der Fragestellung am besten entspricht. Hier existieren mehrere Möglichkeiten, unter anderem das so genannte „factorial design“ und das „Doehlert Netzwerk“, die in dieser Arbeit angewandt worden sind.

„Factorial design“ dient vor allem dazu, den Einfluss der Faktoren zu bestimmen, und ist somit als eine Überprüfung der in Schritt 2 getätigten Auswahl an Faktoren zu sehen. Hierzu benötigt man $N = 2^k$ Experimente, wobei k die Zahl der Faktoren darstellt. Bei 5 Einflussgrößen wären also 32 Experimente nötig. Um die Zahl der benötigten Experimente zu senken, wird in der Regel „fractional factorial design“ angewandt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass nur der direkte Einfluss der Faktoren und die Wechselwirkung zwischen 2 Einflussgrößen relevant sind, Interaktionen zwischen 3 und mehr Faktoren werden vernachlässigt. Dadurch kann die Zahl der benötigten Reaktionen auf $N = 2^{k-1}$ verringert werden. Durch „factorial design“ werden zwar die Auswirkungen der Faktoren auf das Produkt untersucht, im Allgemeinen können jedoch keine quantitativen, sondern nur qualitative Aussagen getroffen werden. So ist beispielsweise ein typisches Ergebnis dieser Strategie, dass Faktor X besser hoch als niedrig sein sollte, um ein gutes Produkt zu erhalten. Wie hoch er allerdings genau sein sollte, um ein bestmögliches Produkt zu erhalten, sagt das „factorial design“ nicht aus. Zu diesem Zweck lässt sich das Doehlert-Netzwerk anwenden. Hierbei wird von einer nicht linearen Abhängigkeit der Produktqualität von den Einflussgrößen ausgegangen. Für eine von zwei Faktoren abhängige Antwort würde sich folgender Zusammenhang ergeben:^[77]

$$Y_c = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{12}X_1X_2 \quad \text{Gl. 32}$$

mit Y_c berechnete Antwort des Systems, z. B. Größe der Nanopartikel

X_i Einflussfaktoren als verschlüsselte Variable

b_i zu bestimmende Koeffizienten

Hierbei werden also lineare und quadratische Abhängigkeiten sowie die Wechselwirkung der Einflussfaktoren berücksichtigt.

Die Berechnung der verschlüsselten Variablen erfolgt hierbei durch folgende Gleichung:^[77]

$$U_i = U_i^0 + X_i\Delta U_i \quad \text{Gl. 33}$$

mit U_i realer Wert der Einflussgröße

U_i^0 realer Wert der Einflussgröße am Mittelpunkt des experimentellen Bereiches

X_i Wert der Einflussgröße als verschlüsselte Variable

ΔU_i Variationsbreite der Einflussgröße

Würde eine Temperatur zwischen 100 °C und 200 °C variiert, so wären $U_i^0 = 150$ °C und $\Delta U_i = 100$ °C. Bei $U_i = U_i^0$ wäre daher $X_i = 0$, bei allen U_i -Werten an den Grenzen des experimentellen Bereiches wäre $U_i - U_i^0 = \pm \Delta U_i$ und somit $X_i = \pm 1$. Die verschlüsselte Variable kann also Werte zwischen -1 und +1 annehmen.

Mit Hilfe dieser Informationen ist es möglich, die benötigten Versuche für eine Doehlert-Matrix zu berechnen. Hierbei berechnet sich die Zahl der Versuche aus $N = k^2 + k + C_0$, wobei k die Zahl der Einflussgrößen und C_0 die Zahl der Wiederholungsversuche darstellen.

Bei 2 Variablen ergeben sich somit mindestens 7 Versuche. Diese sind gleichmäßig über den experimentellen Bereich verteilt, wie es in Abbildung 48 zu sehen ist.

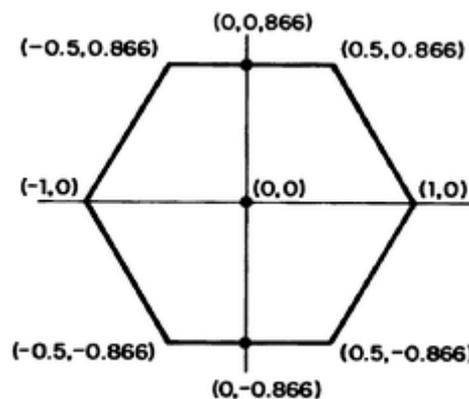


Abb. 48: Koordinaten der Versuche im experimentellen Bereich^[78]

Die Experimente liegen wie ein Hexagon im experimentellen Bereich. Durch diese Anordnung wird eine Interpolation des mathematischen Modells innerhalb des experimentellen Bereiches ermöglicht. Durch Wiederholung des Ausgangspunktes (0,0) und durch noch zusätzlich in den experimentellen Bereich eingefügte Testpunkte kann die Signifikanz des berechneten Modells überprüft werden.

Dieses Modell erlaubt quantitative Berechnungen der Antwortfunktion und wurde zur Ermittlung der optimalen Einstellungen der Einflussfaktoren für ein gewünschtes Resultat entwickelt. In dieser Arbeit wird es benutzt, um Größe, Größenverteilung und Quantenausbeuten der Nanopartikel zu berechnen und zu optimieren.

3 Aufgabenstellung

Aufgrund der vielfältigen Anwendungen der Nanopartikel mit ihren einzigartigen optischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften wächst das Interesse an einem kostengünstigen und reproduzierbaren Syntheseweg zur Herstellung größerer Mengen an Nanopartikeln an. Diese Anforderungen können von der herkömmlichen batch-Synthese nicht erfüllt werden, da diese nicht automatisiert werden kann und sehr empfindlich auf Variation äußerer Parameter reagiert.

Auch existieren bereits Arbeiten auf dem Gebiet der kontinuierlichen Nanopartikelsynthese.^[79-84] Hier wäre z. B. die Arbeiten von Bawendi et al über die CdSe-Partikelsynthese zu nennen.^[82,83] Alle bis zum heutigen Zeitpunkt veröffentlichten Arbeiten befassen sich jedoch mit Reaktoren, deren Produktionsvolumen im $\mu\text{L}/\text{min}$ -Bereich angesiedelt sind. Es handelt sich dabei ausschließlich um analytische Ansätze, die kaum ein „Upscaling“ zulassen, da zumeist der gesamte Prozess in einem speziell angefertigten Chip abläuft.

Daher ist es Ziel dieser Arbeit, einen kontinuierlich betriebenen Reaktor zur Nanopartikelsynthese im präparativen Maßstab zu entwickeln. Wichtigste Anforderungen für diesen Reaktor sind:

- voll automatisierbarer Syntheseprozess
- möglichst universelle Einsetzbarkeit
- hohe Qualität des Produktes
- große Reproduzierbarkeit der Ergebnisse
- hohe Leistung (Umsatz pro Zeit)
- leichtes „Upscaling“

Zu diesem Zweck ist es nötig, ein System zu entwickeln, dass alle bei der Nanopartikelsynthese auftretenden Schritte in einem kontinuierlichen Prozess nachahmt und die speziellen Anforderungen der Nanopartikel an die Synthesebedingungen berücksichtigt.

Zusätzlich soll es möglich sein, die Qualität der produzierten Nanopartikel bereits während der Synthese zu überwachen und so gegebenenfalls das Produkt durch Veränderung der Einstellungen an die Anforderungen anzupassen.

4 Ergebnisse und Auswertung

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Arbeit dargestellt und beurteilt. Zuerst wird die Entwicklung des Reaktorlayouts beschrieben und begründet. Anschließend wird die Funktionalität des Reaktors anhand der Resultate bei der Synthese von verschiedenen Nanopartikeltypen aufgezeigt.

4.1 Reaktorlayout

Um das Ziel, einen kontinuierlich betriebenen Flussreaktor, der möglichst universell für Nanopartikelsynthesen eingesetzt werden soll, zu erreichen, ist eine geschickte Wahl des Reaktorlayouts unumgänglich. In diesem Abschnitt soll zuerst die Wahl des Reaktortypen sowie anschließend die genaue Entwicklung des Layouts erläutert werden.

4.1.1 Wahl des Reaktortypen

Die Wahl eines Reaktortypen bestimmt die Qualität des Produktes und legt die möglichen Einflussgrößen fest. Daher ist diese Wahl sehr grundlegend und muss genau die Anforderungen der Nanopartikelsynthese berücksichtigen.

Als Vorbild für diesen Reaktor dient der in Abschnitt 2.2 beschriebene „*hot injection*“ Prozess, der zur Synthese der meisten Nanopartikel herangezogen werden kann. Zentrale Punkte dieser Methode sind

- Augenblickliche Vermischung des zweiten Precursors nach der Injektion
- Hohe Nukleationstemperatur
- Wachstumstemperatur etwas niedriger als Nukleationstemperatur
- Einheitliche Wachstumszeit der Partikel

Diese vier Punkte sind unumgänglich für die Synthese von qualitativ hochwertigen Nanopartikeln nach der „*hot injection*“ Methode. Die Nanopartikelsynthese unterscheidet sich deutlich von einer herkömmlichen Reaktion $A \rightarrow B$. Hierbei erhöht sich in Abhängigkeit von der Zeit der Umsatz wie in Abbildung 49 für eine Reaktion erster Ordnung gezeigt:

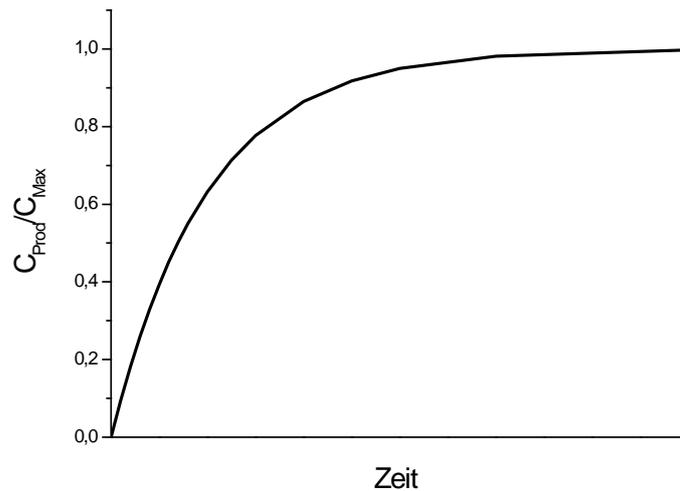


Abb. 49: Konzentrationsverlauf des Produktes einer Reaktion 1. Ordnung

Bei einer Nanopartikelsynthese verändert sich das Produkt ständig mit der Reaktionszeit, es handelt sich also eher um eine Reaktionsfolge $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \dots$. Das Endprodukt wird also erst unmittelbar vor Reaktionsende gebildet. Präzise gesagt handelt es sich beim Produkt nicht um Nanopartikel wie z. B. CdSe, sondern um Nanopartikel der Größe X, z. B. CdSe der Größe 5nm. Als Qualitätsmerkmal kann hierbei die Größenverteilung herangezogen werden.

Ein weiterer Unterschied zu vielen anderen chemischen Synthesen liegt auch in der Notwendigkeit zweier verschiedener Temperaturen, der Nukleations- und der Wachstumstemperatur. Dies liegt darin begründet, dass eine Nanopartikelsynthese aus zwei vollkommen unterschiedlichen Prozessen aufgebaut ist. Zuerst müssen sich in einer an Precursoren übersättigten Lösung Nukleationskeime bilden, die aus einigen wenigen Atomen bestehen. Im zweiten Schritt lagern sich an diese Keime weitere Edukte an, die Partikel wachsen. Durch separate Einstellung der Nukleations- und Wachstumstemperaturen ist es möglich, die Geschwindigkeit beider Prozesse unabhängig voneinander zu verändern und so die Größe der Partikel stark zu beeinflussen, ohne die Qualität zu vermindern. Dies ist in Abbildung 50 gezeigt.

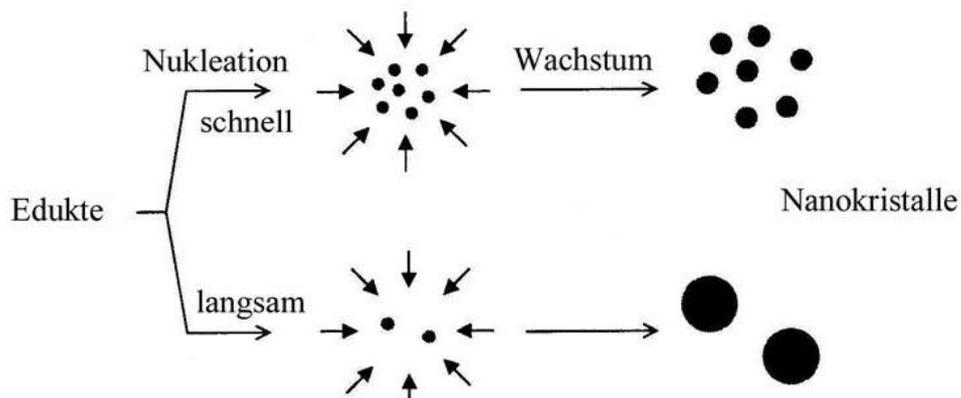


Abb. 50: Auswirkung der Nukleationsgeschwindigkeit auf die Partikelgröße^[85]

Durch Vergleich mit den in Abschnitt 2.5.4 vorgestellten Eigenschaften der idealen Reaktoren lässt sich der geeignete Reaktortyp bestimmen.

Beim kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor handelt es sich um einen stationären homogenen Reaktor mit einer breiten Verweilzeitverteilung. Dieser Reaktor lässt sich zwar ausgezeichnet kontrollieren und würde so reproduzierbare Ergebnisse erzielen, aufgrund seiner Bauweise mit nur einem Kessel sind jedoch unterschiedliche Nukleations- und Wachstumstemperaturen nicht realisierbar. Daher wäre mindestens eine Rührkesselkaskade aus einem Nukleationskessel mit sehr kleinem Volumen und einem Wachstumskessel mit größerem Volumen nötig. Aufgrund der breiten Verweilzeitverteilung würden jedoch trotzdem selbst bei optimalen Einstellungen Nanopartikel mit sehr weiter und ungleichmäßiger Größenverteilung (viele kleine und wenig große Partikel) entstehen. Dieser Effekt wäre lediglich bei Nanopartikeln mit extrem kurzer Wachstumsphase nicht so stark ausgeprägt.

Somit ist der kontinuierlich betriebene Rührkesselreaktor zur Erfüllung des in Abschnitt 3 formulierten Ziels nicht geeignet.

Beim idealen Strömungsrohr handelt es sich um einen stationären inhomogenen Reaktor. Auch dieser Reaktor liefert reproduzierbare Ergebnisse, über die Länge des Rohres liegt jedoch ein Konzentrationsgradient aufgrund der fortschreitenden Reaktion vor. In diesem Fall wird die zeitaufgelöste Reaktion zur ortaufgelösten umgewandelt. Bei der Nanopartikelsynthese bedeutet das eine direkte Korrelation zwischen dem Abstand vom Eingang in das Rohr und der Partikelgröße. Dies ermöglicht auch neue Spektroskopiemöglichkeiten, da die Nanopartikel zu jedem Zeitpunkt der Reaktion mittels an

der entsprechenden Stelle eingebauten Messzellen untersucht werden können. Die Messungen unterliegen dabei auch keiner Messzeitbeschränkung, da der Reaktor nach einer Einlaufphase stationär arbeitet, d. h. die Eigenschaften des Produkts an einem Ort sind zeitlich konstant.

Die unterschiedlichen Temperaturen von Nukleation und Wachstum lassen sich entweder durch einen Temperaturgradienten über die Rohrlänge verwirklichen. Diese Temperaturen würden sich jedoch gegenseitig beeinflussen und der Übergang vom Nukleations- zum Wachstumsbereich wäre unscharf. Eine vorgeschaltete Mischkammer mit möglichst geringem Eigenvolumen, die auf die Nukleationstemperatur geheizt werden kann, erscheint hier sinnvoller. Das Strömungsrohr braucht dann auch nur auf eine konstante Temperatur über die gesamte Länge geheizt zu werden, was den Anspruch an die Temperaturregelung deutlich verringert.

Zudem verfügt das ideale Strömungsrohr über die schmalste Verweilzeitverteilung aller Reaktoren, was es zum idealen Reaktortypen für die Nanopartikelsynthese macht.

4.1.2 Aufbau des Reaktors

Nach der Entscheidung für das Strömungsrohr muss die Frage geklärt werden, wie der Reaktor genau aufgebaut sein muss, um die in Kapitel 4.1.1 geschilderten Anforderungen gerecht zu werden. Bei den verwendeten Bauelementen handelt es sich zum größten Teil um Sonderanfertigungen. Diese sind für eine hohe Temperaturstabilität optimiert und bestehen ausschließlich aus inertem Material im durchflossenen Bereich.

Zuerst wurde ein möglichst simples, aber funktionsfähiges Design gewählt, welches bis zu dem finalen Layout erweitert wurde.

4.1.2.1 Reaktor 1

Für den Beginn wurde die einfachste aller Möglichkeiten gewählt. Der Reaktor bestand nur aus einer Pumpe (Abbildung 51, (3)), die über den Solvent-Organizer (2) an zwei Vorratsgefäße (1) angeschlossen war. Diese enthielten die beiden Precursorlösungen, die zur Nanopartikelsynthese nötig sind. Diese Lösungen werden dadurch in der Pumpe vorgemischt und in einer dynamischen Mischkammer homogenisiert. Anschließend tritt die Reaktionslö-

Verweilzeitverteilung

sung in den Ofen (6) ein. Durch den Temperatursprung erfolgt der Nukleationsschritt und anschließend die Wachstumsphase. Am Ausgang des Ofens können die Nanopartikel charakterisiert (7) und aufgefangen werden.

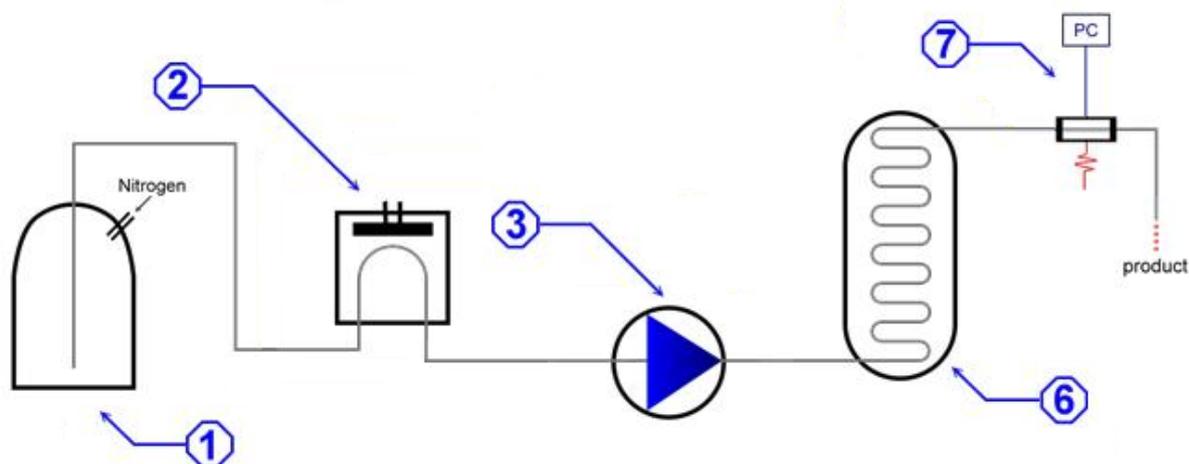


Abb. 51: schematische Darstellung von Reaktor 1

Dieses Reaktorlayout ist die einfachste Schaltung, die bereits Nanopartikel produzieren kann. Beheizbar in dieser Schaltung ist ausschließlich der Wachstumsofen (6), auch die Anforderungen an die Regelelektronik und der Materialaufwand sind gering. Von den in Abschnitt 3 formulierten Anforderungen erfüllt dieses System die volle Automatisierbarkeit und die Möglichkeit zur online Produktüberwachung. Die produzierte Menge an Nanopartikeln ist ebenfalls leicht durch den Einsatz stärkerer Pumpen zu erhöhen.

Dieses einfache Layout bedingt jedoch einige Einschränkungen und Nachteile. So lassen sich auf diese Art ausschließlich Nanopartikel herstellen, deren Precursorlösungen nicht bereits bei Temperaturen unter 30 °C miteinander reagieren. In diesem Fall würde die Reaktion bereits unkontrolliert in der Pumpe einsetzen, was zu einer ungewollt tiefen und nicht beeinflussbaren Nukleationstemperatur (stets Raumtemperatur) und zu einer längeren Reaktionszeit als berechnet führen würde, da das reale Volumen jetzt zusätzlich zu dem Volumen des Ofens aus dem Volumen der dynamischen Mischkammer, der Zuleitungen und der Pumpe bestehen würde. Das System ist also nicht universell einsetzbar.

Nachteilig wäre zudem, dass die Nukleationstemperatur und die Wachstumstemperatur nicht getrennt gesteuert werden können. Dies ist jedoch bei den meisten Nanopartikelsynthesen nötig, um weitere Keimbildung zu einem späteren Reaktionszeitpunkt zu verhindern. Dadurch wird in der Regel eine breitere Größenverteilung verursacht. Auch kann der Zeitpunkt der ersten Nukleation nicht genau bestimmt werden, da die Zeit für das Erwärmen der Reaktions-

lösung von Raumtemperatur auf Ofentemperatur nicht exakt bekannt ist und sicherlich von der Flussgeschwindigkeit abhängt. Dadurch ist die Qualität des Produktes nur bedingt beeinflussbar.

Mit diesem Reaktorsystem möglich ist die Synthese von CdSe-Nanopartikeln, da die Nukleation bei den verwendeten Precursurlösungen wie in Abschnitt 4.3.3.3 gezeigt wird erst ab einer Temperatur von $T > 180\text{ °C}$ einsetzt. Nicht möglich wäre die Synthese von PbTe-Nanopartikeln, da diese Precursor ungleich reaktiver sind und bereits bei Raumtemperatur Keime bilden.

Das reale Schaltbild dieses Reaktors ist in Abbildung 52 gezeigt. Als Ofen dient hier noch ein älterer GPC-Ofen der Marke Shimadzu GC-14A. Als Reaktionsschlauch wurde ein 1/8“ PEEK-Schlauch benutzt.



Abb. 52: Reaktor 1

4.1.2.2 Reaktor 2

Bei diesem System, wie es in Abbildung 53 schematisch zu sehen ist, handelt es sich um einen 2-Fluss-Reaktor. Er verfügt daher über 2 getrennte Pumpen, deren Flüsse erst in der Nukleationseinheit vermischt werden. Beide Flüssigkeitsströme durchlaufen separat Online-Degasser zur Sauerstoffentfernung, Solvent-Organizer zur Beeinflussung der Zusammensetzung (2), Pumpe (3), Mischkammer zur Homogenisierung und den Vorheizofen (4) zur getrennten Erwärmung beider Lösungen auf Misch- und damit Nukleationstemperatur. Die Nukleation erfolgt anschließend im Mischchip (5), der auf eine beliebige Temperatur geheizt werden kann. Der folgende Ofen (6) dient als Wachstumsbereich für die Nanopartikel. Um weitere Keimbildung zu verhindern, wird in der Regel hier eine geringere Temperatur gewählt als am Mischchip. Am Ausgang des Ofens werden die Partikel charakterisiert (7) und können gesammelt werden.

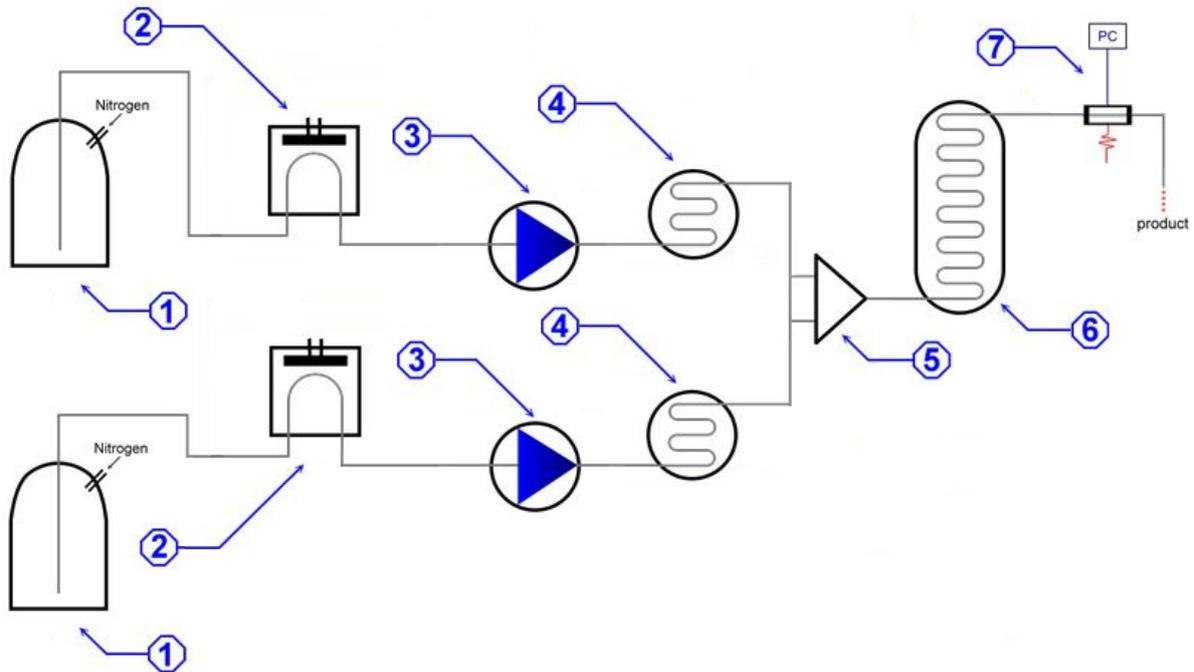


Abb. 53: schematische Darstellung von Reaktor 2

Mit diesem System ist auch die Synthese von Nanopartikeln möglich, deren Precursorlösungen so reaktiv sind, dass eine Reaktion bereits bei Raumtemperatur einsetzen würde, da beide Lösungen erst in der Nukleationseinheit gemischt werden. Auch die Unsicherheit durch den Temperatursprung ist beseitigt, da beide Lösungen separat auf Nukleationstemperatur vorgeheizt werden können. Es sollte jedoch in Vorversuchen abgeklärt werden, ob die Lösungen bis zu der angestrebten Nukleationstemperatur stabil sind, oder ob zuvor Nebenreaktionen auftreten. Die in Abschnitt 7.2.3.3 beschriebene Platinlösung bildet jedoch bei Temperaturen über 100 °C elementares Platin und sollte daher nicht auf höhere Temperaturen vorgeheizt werden, auch wenn die Nukleationstemperatur deutlich höher liegt. Der größte Fortschritt zu Reaktor 1 besteht jedoch in der räumlichen Trennung von Nukleations- und Wachstumseinheit. Hierdurch ist die vollständig unabhängige Regelung von Nukleations- und Wachstumstemperatur möglich, die selbst im Kolben so nicht durchgeführt werden kann. In Abbildung 54 ist ein Temperatur/Zeit-Diagramm einer typischen Nanopartikelsynthese gezeigt. In diesem Fall handelt es sich um eine CdSe-Synthese gemäß Abschnitt 7.2.2.3 mit einer Nukleationstemperatur von 210 °C und einer Wachstumstemperatur von 180 °C.

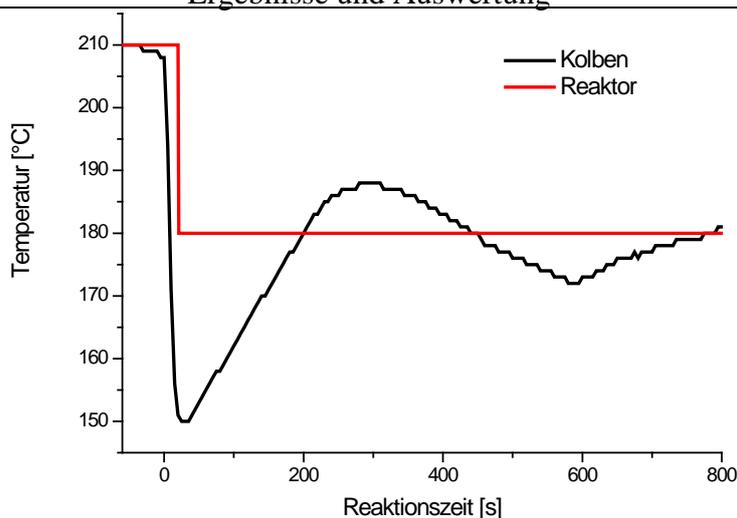


Abb. 54: Temperaturprofil von Kolben- und Reaktor-synthese

Im Diagramm zu sehen ist die Temperatur der vorgelegten Selenlösung ($t < 0$ s), die Injektion der Cd-Lösung ($t = 0$ s) und das Einpendeln der Wachstumstemperatur der Nanopartikel ($t > 0$ s). Problematisch hierbei ist, dass es sich bei einer batch-Synthese stets um einen zeit-aufgelösten Prozess handelt, d. h. der Ort der Nukleation und des Teilchenwachstums ist identisch. Dies macht es quasi unmöglich, das Pendeln der Wachstumstemperatur zu vermeiden, was die Kontrolle über das Endprodukt und somit die Reproduzierbarkeit vermindert. Deutlich ist dieser Effekt daher auch bei dem Temperaturprofil der Kolbensynthese zu sehen. Selbst nach einer Reaktionszeit von über 12 Minuten hat sich noch keine konstante Wachstumstemperatur eingestellt, sie schwankt zwischen 170 und 190 °C. Dieser Effekt wird unter anderem durch den starken Temperatureinbruch bei der Injektion der unvorbeheizten Cadmi-umlösung und die damit verbundene große Anforderung an die Regelelektronik hervorgerufen. Bei kontinuierlichen Flussprozessen handelt es sich jedoch um ortsausgelöste Abläufe, d.h. jeder Ort im Reaktor entspricht dauerhaft einem bestimmten Reaktionsfortschritt. Dies ermöglicht eine reproduzierbare und scharf abgegrenzte Regelung der Temperatur. Auch das Abfallen der Temperatur beim Mischen bleibt aus, da beide Lösungen auf die Nukleationstemperatur vorgeheizt sind. Das Temperaturprofil des Reaktors zeigt daher kaum Schwankungen und ist reproduzierbar.

Mit dem Layout von Reaktor 2 sind alle Reaktionen durchführbar, die auf bei Raumtemperatur flüssigen Precursorlösungen basieren und nur einen Wachstumsschritt benötigen. Dieses sind die meisten Nanopartikelsynthesen wie CdSe, NiPt, Au oder PbTe. Mehrstufige Wachstumsprozesse wie sie z. B. bei Kern-Schale-Partikelsynthesen oder Heterodimersynthesen

eingesetzt werden, lassen sich jedoch so nicht umsetzen. Die Einsetzbarkeit des Reaktors ist daher auf einstufige Nanopartikelsynthesen beschränkt.

4.1.2.3 Reaktor 3

Dieses Reaktorlayout basiert auf einem Modul-Prinzip, um weitere Ausbauten zu ermöglichen. Das erste Modul umfasst alle zur Förderung und Homogenisierung benötigten Bauelemente wie Degasser, Solvent-Organizer (2), Pumpen (3) und Mischkammern, die nicht direkt an der Reaktion teilnehmen und die daher auch nicht beheizt werden müssen.

An Modul 1 schließt sich Modul 2, im Folgenden auch Core-Modul genannt, an. Hier sind alle Bauelemente vereinigt, die zur Produktion von Nanopartikeln mit einfachem Nukleations-Wachstums-Mechanismus benötigt werden. Es umfasst 2 Vorheizöfen (4), um die Flüsse separat vorzuwärmen, einen Mischchip (5) für den Nukleationsschritt, der auf Nukleationstemperatur geheizt wird, einen Ofen (6) für den Wachstumsschritt, auf Wachstumstemperatur geheizt, und eine Messzelle (7) zur Produktüberwachung. Diese kann entweder, wie in Abbildung 55 gezeigt, parallel zum Hauptfluss eingebaut werden, oder wie bei Reaktor 1 und 2 direkt in den Hauptfluss. Die Messzelle parallel zu schalten ist vor allem bei höheren Flüssen sinnvoll, um nicht die gesamte Lösung durch den geringen Querschnitt der Küvette pumpen zu müssen. Dies verringert den Druck im System und die Belastung der Küvette. Die Flussteilung wird dabei durch ein Ventil erreicht, an dem der Anteil der abgezweigten Lösung einstellbar ist. Nachteilig dabei ist der Verlust an Nanopartikeln. Dieser kann jedoch durch einen geringen Fluss durch die Küvette klein gehalten werden.

Am Ausgang des Core-Moduls findet sich ein Ventil, über das der weitere Verlauf der Reaktion gesteuert werden kann. So können entweder die Nanopartikel, die in Modul 2 erzeugt wurden, aufgefangen werden. Reaktor 3 entspricht dann in seiner Funktionalität weitestgehend Reaktor 2. Der Ausgangsstrom aus Modul 2 kann aber auch in ein weiteres Modul, im Folgenden Shell-Modul genannt, geleitet werden.

Dieses Shell-Modul besteht aus einem weiteren Mischchip (5), einem Vorheizofen (4), einem Wachstumsofen (6) und einer Spektroskopieeinheit (7). Das Produkt des Core-Moduls wird hierbei direkt in den Eingang des Mischchips geleitet und dort mit einer weiteren Lösung, die durch eine dritte Pumpeneinheit gefördert wird, vermischt. Dieser dritte Strom lässt sich durch einen Vorheizofen auf die gewünschte Mischtemperatur erwärmen. Es befindet sich kein Vorheizofen in der Maschine, der den Ausgangsstrom des Core-Moduls aufheizt, da die

Gefahr eines weiteren ungewollten Wachstums des Core-Produktes zu groß ist. Der zweite Wachstumsschritt vollzieht sich anschließend im Shell-Ofen. Die Absorptions- und Emissionsspektren, die am Ausgang des Shell-Ofens gemessen werden, können direkt mit den Messungen aus dem Core-Modul verglichen werden, so dass unmittelbar Informationen über die Auswirkungen des zweiten Wachstumsschrittes auf die optischen Eigenschaften und somit auf das Produkt erhalten werden. Am Ausgang von Modul 3 können die Nanopartikel aufgefangen werden.

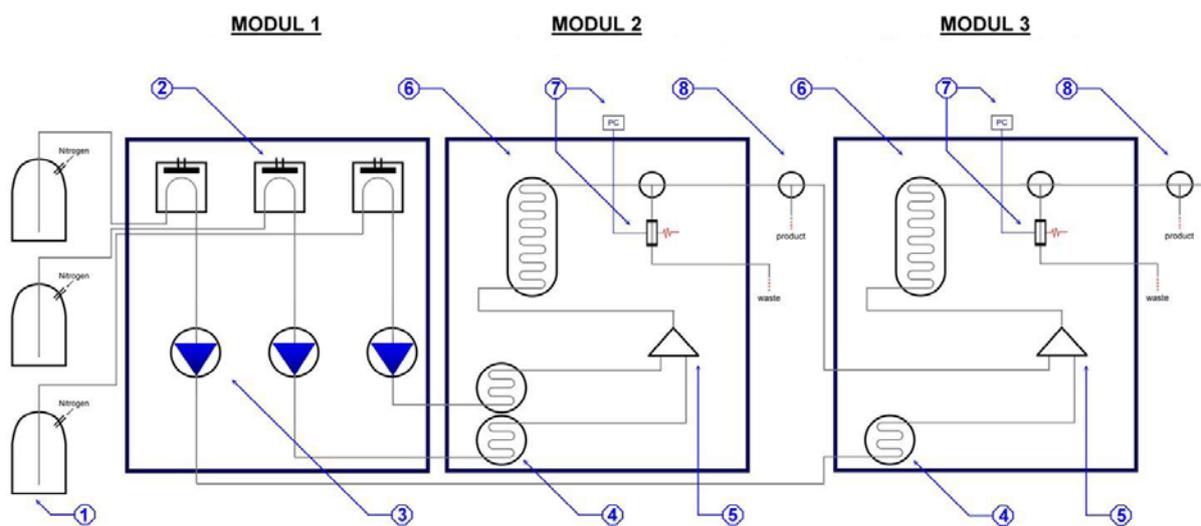


Abb. 55: schematische Darstellung von Reaktor 3

Um die Verweilzeitverteilung zu reduzieren, ist dieses Reaktorsystem zusätzlich mit einem Massflow ausgerüstet (nicht in Abbildung 55 dargestellt). Bei Verwendung eines Mischchips mit drei Eingängen in Modul 2 kann an dieser Stelle Stickstoff in das System geleitet werden. Dies führt zu einem so genannten „segmented flow“, wie er in Kapitel 4.2.5 näher beschrieben ist. Nachteilig hierbei ist jedoch die Reduktion des für die Reaktion zur Verfügung stehenden Reaktorvolumens ($V_{\text{eff}} = V_{\text{Reaktor}} - V_{\text{Gas}}$) und die Behinderung der Online Spektroskopie durch die Bläschen.

Mit diesem Reaktorlayout sind zusätzlich zu den bei Reaktor 2 genannten Produkten auch komplexere Systeme wie Kern-Schale-Partikel oder Heterodimere darstellbar. Dieses Modul wäre prinzipiell auch für andere Schritte wie Ligandenaustausch zu nutzen. Hierzu müsste im Shell-Mischchip ein großer Überschuss des neuen Ligands zu der frisch synthetisierten Nanopartikellösung gegeben werden. Im Ofen würde sich dann der Austausch vollziehen.

Verweilzeitverteilung

Eine weitere geplante Ausbaustufe soll noch ein weiteres Modul enthalten, um auch Kern-Schale/Shell-Partikel wie z. B. CdSe/CdS/ZnS-Partikel synthetisieren zu können.

4.2 Verweilzeitverteilung

Wie bereits in Kapitel 2.5.5 für ideale und 2.5.7 für reale Reaktoren gezeigt, handelt es sich bei der Verweilzeitverteilung für eine den Reaktor entscheidend charakterisierende Größe. Diese ist gerade bei der Synthese eines so reaktionszeitabhängigen Produktes wie Nanopartikel für die Qualität des Produktes ausschlaggebend und sollte daher gut untersucht werden. Im Folgenden sollen die gemessenen Verweilzeitverteilungen mit den der idealen Reaktoren verglichen und die Abweichung quantitativ mittels Zellen- und Dispersionsmodell bestimmt werden.

Wie in Kapitel 2.5.5.1 beschrieben, existieren drei Möglichkeiten der Messung der Verweilzeitverteilung: Puls-, Sprung- und beliebige Funktion. Da die Erzeugung einer Diracschen Deltafunktion als Eingangssignal in der Regel sehr schwierig und bei keinem der drei Reaktorlayouts möglich schien – es existiert keine Öffnung im System unmittelbar vor dem Mischchip bzw. dem Ofen in Reaktor 1 – und die Verwendung einer beliebigen Eingangsfunktion, wenn auch durch Verwendung beider Messzellen möglich, so doch unnötig aufwendig schien, wurden alle Verweilzeitverteilungen mittels Sprungfunktion bestimmt.

Als Tracer wurde eine Lösung von frisch im Reaktor produzierten CdSe-Nanopartikeln verwendet. Eine Pumpe war vollständig mit reinem Lösungsmittel gefüllt, die andere mit der Tracerlösung. Beide Lösungen waren so lange gepumpt worden, dass der gesamte Reaktorteil bis zum Mischchip vollständig mit ihnen gefüllt war. Anschließend wurde mit der zu untersuchenden Flussgeschwindigkeit das reine Lösungsmittel gepumpt. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wurden die Pumpen umgeschaltet und es wurde die CdSe-Lösung gefördert. Diese konnte gut am Reaktorausgang durch Absorptionsmessung detektiert werden. Aus den erhaltenen Absorptionsspektren wurde die optische Dichte am ersten Absorptionsmaximum ausgelesen und durch den Wert der Eingangslösung geteilt. Die so erhaltene Summenfunktion kann zur Berechnung der Verweilzeitverteilung differenziert werden.

Um einen besseren Vergleich zwischen verschiedenen Flussgeschwindigkeiten zu erzielen, wurde die reale Zeit t durch τ geteilt. Die so erhaltenen Funktionen $E(\theta)$ und $F(\theta)$ sind im Folgenden dargestellt.

4.2.1 Reaktor 1

Dieser sehr einfach aufgebaute Reaktor besitzt ein Reaktionsvolumen von 1.5 mL. Der Reaktionsteil besteht aus einem Ofen mit einem 1/8“ PEEK-Schlauch, der einen Innendurchmesser von 2.0 mm besitzt. Zur Messung der Verweilzeit musste hier ein T-Stück vor dem Reaktionsofen eingebaut werden. Für eine Flussrate von 0.75 mL/min folgt:

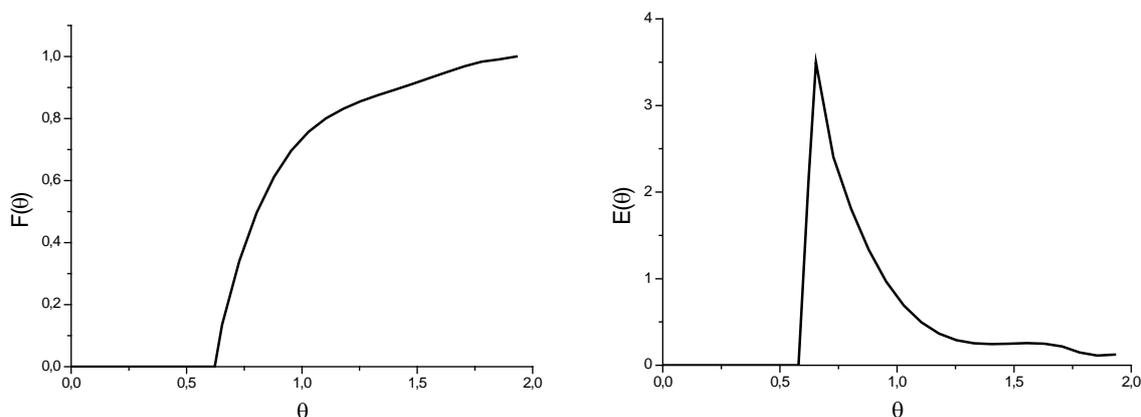


Abb. 56: $F(\theta)$ und $E(\theta)$ von Reaktor 1 bei 0.75 mL/min

Hier ist deutlich der laminare Charakter des Flusses zu erkennen. Die ersten CdSe-Partikel verlassen den Reaktor nach 0.6τ , nur wenig später als in Kapitel 2.5.7.3 für perfekt laminaren Fluss berechnet. Das Maximum in der Verweilzeitverteilung ist nur wenig später nach 0.65τ erreicht, um dann abzuflachen. Zum Zeitpunkt τ haben 73% der zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Reaktor eingetretenen CdSe-Partikel diesen wieder verlassen. Nach 1.45τ befinden sich noch 10% dieser Partikel im Reaktor. Die Verweilzeitverteilung besitzt eine Halbwertsbreite von 0.21τ .

Für eine Flussrate von 3.0 mL/min ergibt sich:

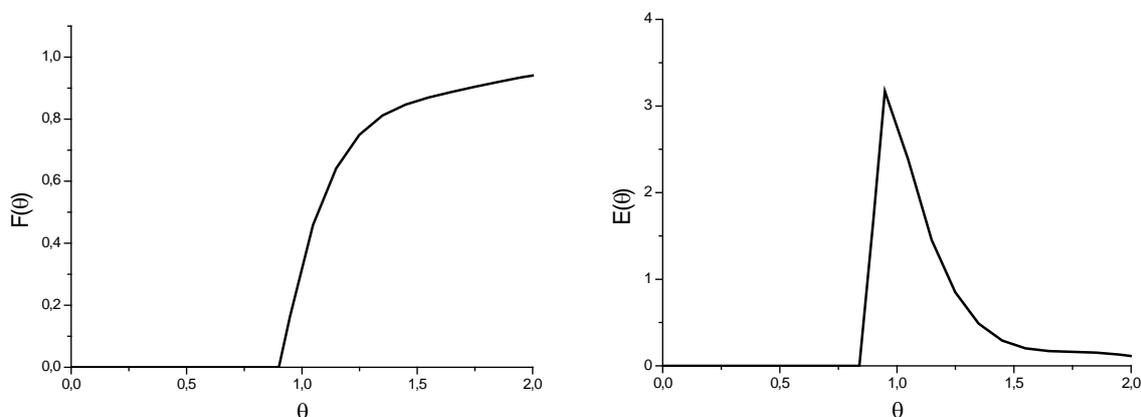


Abb. 57: $F(\theta)$ und $E(\theta)$ von Reaktor 1 bei 3.0 mL/min

Ergebnisse und Auswertung

Hier nimmt der laminare Charakter der Strömung bereits sichtbar ab. Die ersten CdSe-Partikel verlassen den Reaktor erst nach 0.9τ . Dieser Wert nähert sich schon mehr dem zu erwartenden Wert von 1τ bei einem idealen Strömungsrohr an. Die höchste Wahrscheinlichkeit besitzt die Verweilzeit 0.95τ . Zu diesem Zeitpunkt haben allerdings erst 33% der Partikel den Reaktor wieder verlassen. Im Gegensatz zur idealen Verweilzeitverteilung besitzen $2/3$ der Partikel eine Verweilzeit größer als τ , die Verteilung fällt nur langsam wieder ab. 90% der CdSe-Partikel haben den Reaktor nach 1.74τ verlassen.

Die Verweilzeitverteilung besitzt eine Halbwertsbreite von 0.23τ . Sie ist also weitestgehend identisch mit der Halbwertsbreite bei 0.75 mL/min.

Für eine Flussrate von 6.0 mL/min folgt:

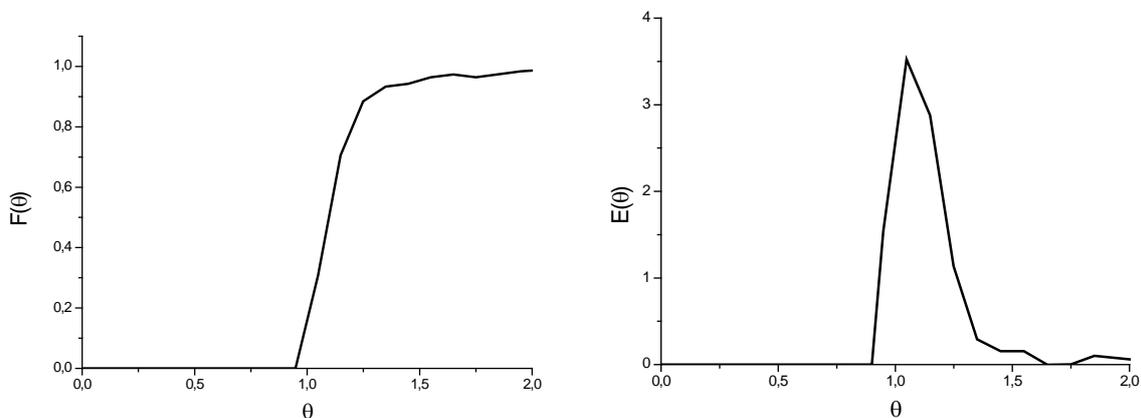


Abb. 58: $F(\theta)$ und $E(\theta)$ von Reaktor 1 bei 6.0 mL/min

Erneut hat der laminare Charakter abgenommen. Die ersten Partikel lassen sich nach 0.95τ detektieren. Es sind also quasi keine Partikel mehr schneller als durch τ berechnet. Zum Zeitpunkt τ haben allerdings auch erst 16 % den Reaktor verlassen. Die höchste Wahrscheinlichkeit liegt mit 1.05τ ebenfalls fast bei diesem als ideal anzusehenden Wert. 90% der Partikel haben den Reaktor nach 1.28τ verlassen. Dieses bedeutet, 90% der Partikel verlassen den Reaktor im Zeitintervall zwischen 28 und 38 Sekunden.

Die Halbwertsbreite der Verweilzeitverteilung beträgt 0.24τ .

Vergleicht man die gemessenen Summenfunktionen nun mit der berechneten Summenfunktion für laminare Strömung und ideale Pfropfenströmung, so erhält man:

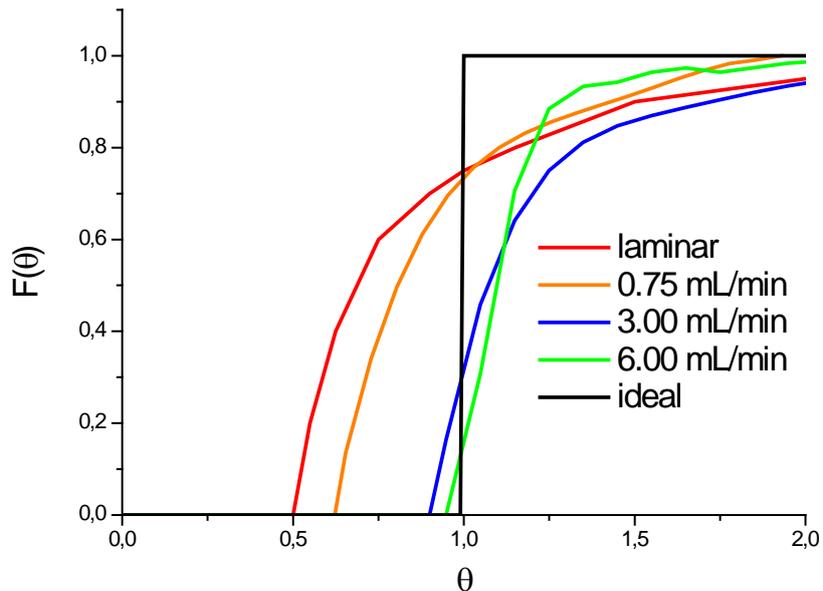


Abb. 59: Vergleich der berechneten und gemessenen Summenfunktionen

Hier wird noch einmal die große Ähnlichkeit der Messkurve von 0.75 mL/min und der für laminaren Fluss berechneten deutlich. Auch ist zu sehen, dass mit höherer Flussgeschwindigkeit die Ähnlichkeit zur idealen Kurve steigt, vor allem in dem Bereich bis $\theta = 1$. Auch bei höheren Flussgeschwindigkeiten bleibt ein Anteil mit Verweilzeiten $> \theta$ erhalten. Dieser rührt vermutlich von der Reibung des Fluids an der Schlauchinnenseite her.

Um Reaktor 1 nun bei den verschiedenen Flüssen besser einordnen zu können, sind die jeweiligen Verweilzeitverteilungen mit dem Zellen- und dem Dispersionsmodell angefüttet worden. Folgende Werte wurden erhalten.

Für 0.75 mL/min:

Aufgrund des stark ausgeprägten laminaren Charakters der Strömung ist es nicht möglich, die Verweilzeitverteilung sinnvoll durch Zellen- oder Dispersionsmodell anzufitten, da beide Modelle keinen laminaren Fluss berücksichtigen. Hierzu wären aufwendigere Rechnungen mit Mehrparametermodellen nötig.

Abbildung 60 unterstreicht noch einmal die Annahme einer durch laminare Strömung verursachten Verweilzeitverteilung. Gezeigt sind die Messwerte und die für laminare Strömung berechnete Verteilung, allerdings um 0.15θ verschoben:

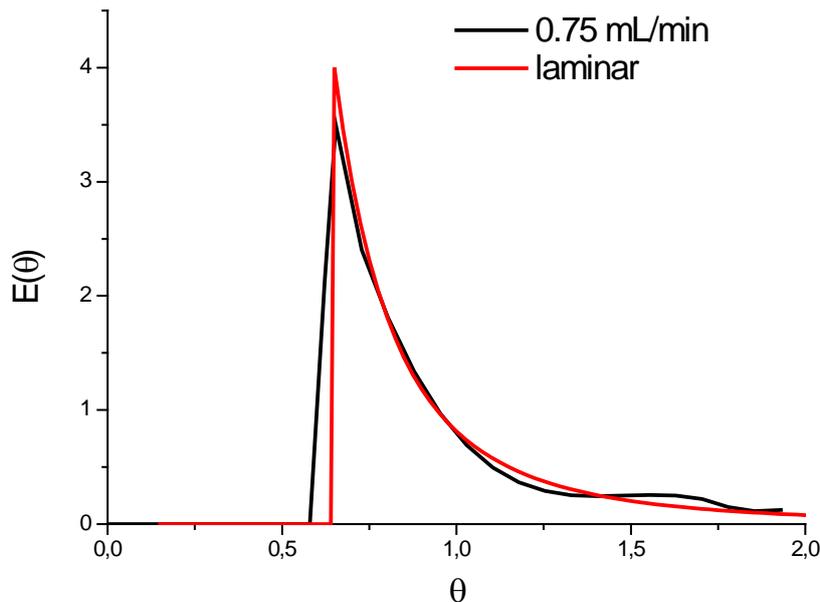


Abb. 60: Vergleich Messwerte mit berechneter Verteilung

Die Verschiebung um 0.15θ , d. h. um 18 Sekunden, könnte durch einen systematischen Fehler entstanden sein. Da jedoch bei den anderen beiden Messungen dieser Fehler nicht in der Größe auftritt, ist diese Möglichkeit eher unwahrscheinlich. Offenbar erreicht das Fluid in dem Schlauch auch in der Mitte nicht die nach der Berechnung maximale Geschwindigkeit, sondern wird, vermutlich wegen des geringen Innendurchmessers, immer noch durch die Reibung an langsameren Schichten abgebremst.

Für 3.0 mL/min:

Auch hier sind noch laminare Anteile zu sehen, die Kurve lässt sich aber bereits durch Zellen- und Dispersionsmodell annähern. Die geringste Abweichung wird für eine Kesselzahl von 60 bzw. einer Bodensteinzahl von 120 erhalten. Beide Graphen sind in Abbildung 61 zusammen mit der Messkurve aufgetragen. Während zu $\theta < 1$ die Flanke der Messkurve etwas steiler verläuft als die berechneten Kurven, fällt sie bei $\theta > 1$ etwas langsamer wieder ab. Offenbar ist der radiale Austausch noch nicht so groß, die Fluidschichten an der Schlauchinnenwand werden noch merklich gebremst. In der Mitte des Schlauches ist jedoch kaum ein Geschwindigkeitsanstieg über $u = V/\tau$ festzustellen.

Die so ermittelte Bodensteinzahl von 120 erfüllt jedoch bereits die in Kapitel 2.5.7.2 aufgestellte Bedingung, dass ein als ideal zu bezeichnender Rohrreaktor eine Bodensteinzahl von

$Bo > 100$ besitzen muss. Reaktor 1 kann also bei einer Flussgeschwindigkeit von 3.0 mL/min bereits als ideal bezeichnet werden.

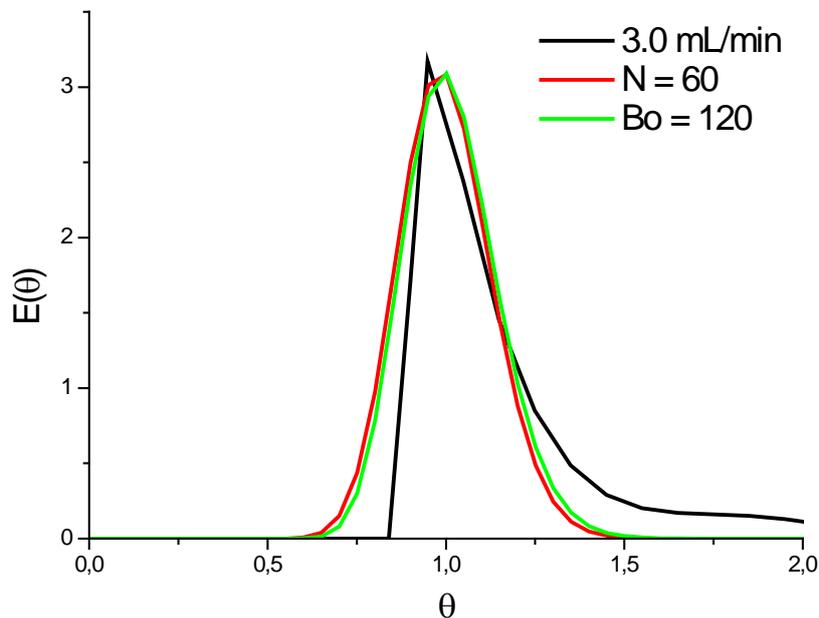
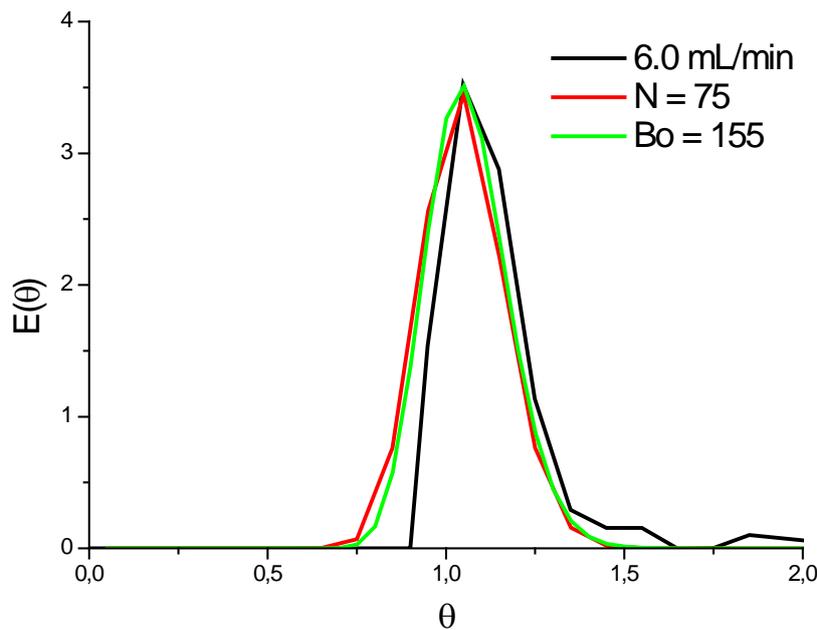


Abb. 61: Vergleich $E(\theta)$ mit Zellen- und Dispersionsmodell

Für 6.0 mL/min:

Erhöht man die Strömungsgeschwindigkeit weiter, so entfernt sich die Messkurve weiter von der laminaren Verteilung und lässt sich daher besser durch Zellen- und Dispersionsmodell anpassen. Berücksichtigt man eine Verschiebung der θ -Werte um 0.05, so erhält man eine Kesselzahl von 75 beziehungsweise eine Bodensteinzahl von 155. Zum Vergleich sind Messwerte und berechnete Werte in Abbildung 62 gezeigt. Auch hier lässt sich noch wie bei 3.0 mL/min eine engere Verteilung im Bereich $\theta < 1$ und eine breitere im Bereich $\theta > 1$ erkennen.

Die Bodensteinzahl von 155 erlaubt jedoch die Anwendung der für das ideale Strömungsrohr abgeleiteten Beziehungen.

Abb. 62: Vergleich $E(\theta)$ mit Zellen- und Dispersionsmodell

Sowohl der mit Hilfe des Zellen- als auch der mit Hilfe des Dispersionsmodell berechnete Graph mussten in den θ -Werten um 0.05 zu größeren Werten verschoben werden, da das Maximum der Messwerte bei 1.04θ liegt. Es könnte sich hierbei auch um einen systematischen Fehler handeln, der die Messkurve um 1.5 s zu größeren Zeiten verschoben hat. Hier wäre z.B. die Länge der Messung und die Zeit bis zum Abspeichern des Datensatzes zu nennen, da diese Zeit zur Auswertung herangezogen wurde.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass bei Flussraten ab etwa 3 mL/min Reaktor 1 als ideales Strömungsrohr anzusehen ist. In diesem Bereich ist der Reaktor für die Nanopartikelsynthese geeignet. Es existieren kaum Partikel mit einer kürzeren Wachstumszeit als τ und nur wenige verbleiben deutlich länger im Reaktor.

Bei Flussraten um 0.75 mL/min ist die laminare Ausprägung der Flusscharakteristik sehr stark, die meisten Partikel besitzen nur eine Wachstumszeit von 0.7τ , die Verteilung ist breit. Dieser Effekt sollte Auswirkungen auf die Größenverteilung der Nanopartikel besitzen.

4.2.2 Reaktor 2

Das reaktionsrelevante Volumen von Reaktor 2 besteht aus einem Mischchip und 7.5 Meter 1/16“ PEEK-Schlauch mit 0.75 mm Innendurchmesser. Dies bedeutet ein Innenvolumen von 3.4 mL.

Für eine Flussrate von 0.5 mL/min ergibt sich:

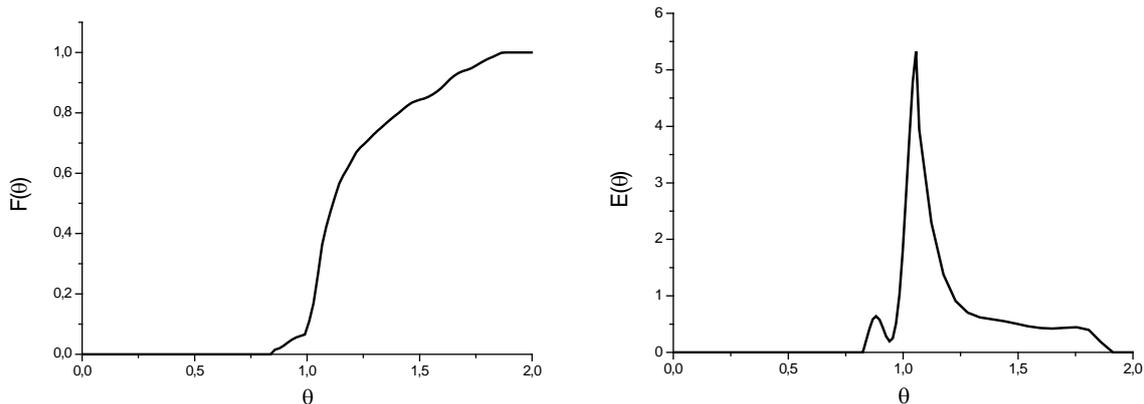


Abb. 63: $F(\theta)$ und $E(\theta)$ von Reaktor 2 bei 0.5 mL/min

Bei einer Flussgeschwindigkeit von 0.5 mL/min zeigt die Verweilzeitverteilung nur einen geringen Einfluss durch laminare Strömung auf. Es verlassen den Reaktor nur sehr wenige Partikel deutlich vor 1τ . Die ersten Partikel verlassen den Reaktor bei 0.82τ . Hier bildet sich ein lokales Maximum aus, evtl. durch einen geringen laminaren Flusscharakter gebildet. Eine größere Menge an Partikel folgt erst bei 0.95τ . Bei 1τ haben erst 10 % den Reaktor verlassen. Die höchste Wahrscheinlichkeit besitzt 1.05τ . Dieses Maximum ist recht stark ausgeprägt. Die letzten 25% der Partikel verlassen den Reaktor jedoch nur relativ breit verteilt und bilden so eine Flanke in der Verweilzeitverteilung. 90% der Partikel haben den Reaktor nach 1.62τ verlassen.

Die Verweilzeitverteilung besitzt eine Halbwertsbreite von 0.1τ .

Für eine Flussrate von 1.0 mL/min ergibt sich:

Bei einem Fluss von 1.0 mL/min scheint die Verweilzeitverteilung von Reaktor 2 kaum durch die typischen Auswirkungen eines laminaren Strömungsprofils überlagert zu sein, die Verweilzeitverteilung erscheint bereits bei dieser Flussgeschwindigkeit schmäler als bei Reak-

Ergebnisse und Auswertung

tor 1 auch bei höheren Flussraten zu sein. Sie ähnelt jedoch recht stark der bei 0.5 mL/min gemessenen Verteilung.

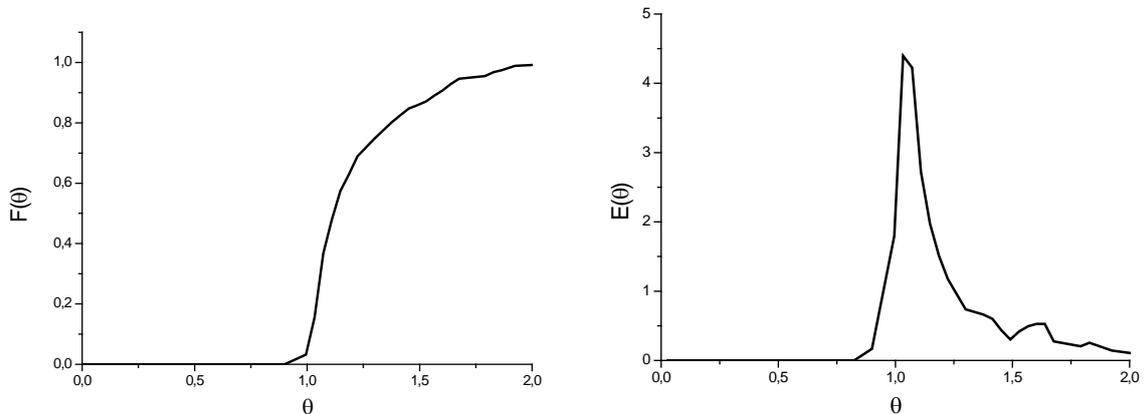


Abb. 64: $F(\theta)$ und $E(\theta)$ von Reaktor 2 bei 1.0 mL/min

Die ersten Partikel verlassen den Reaktor bei 0.92τ , also nur 0.08τ vor dem Idealwert. Zum Zeitpunkt τ haben 6% den Reaktor verlassen. Die höchste Wahrscheinlichkeit besitzt die Verweilzeit 1.03τ . 90% der Substanz hat den Reaktor nach 1.58τ verlassen. Auffällig in der Verweilzeitverteilung ist die Bildung lokaler Maxima im Bereich von 1.25τ bis 1.75τ . Hierbei wird es sich allerdings vermutlich um Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der $F(\theta)$ -Kurve handeln, die sich bei der Berechnung der $E(\theta)$ -Kurve durch Differentiation fortgepflanzt haben. Die Verweilzeitverteilung besitzt eine Halbwertsbreite von 0.12τ .

Für eine Flussrate von 3.0 mL/min:

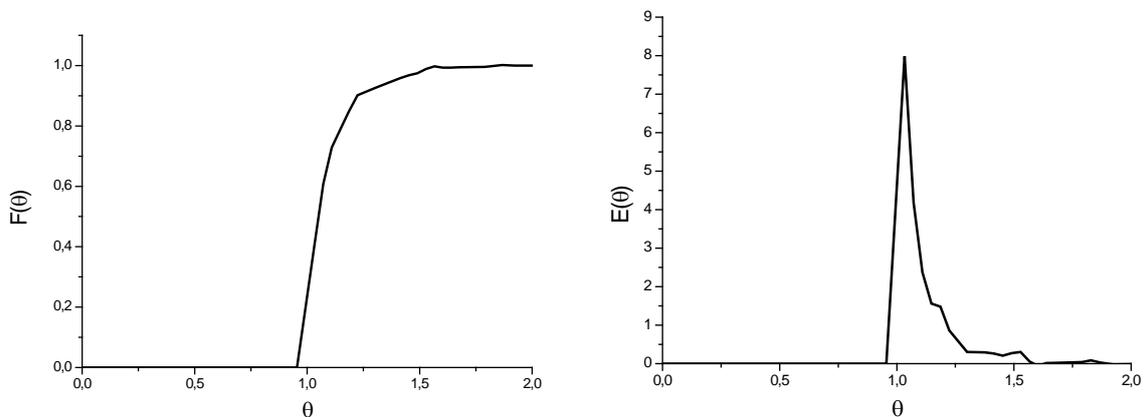


Abb. 65: $F(\theta)$ und $E(\theta)$ von Reaktor 2 bei 3.0 mL/min

Verweilzeitverteilung

Durch die höhere Flussgeschwindigkeit hat sich die Verweilzeitverteilung weiter verengt. So verlassen 75% der Partikel den Reaktor jetzt in einem Intervall von 0.95 bis 1.1 τ . Laminaren Charakter scheint die Strömung kaum noch zu besitzen.

Die ersten Partikel verlassen den Reaktor nach 0.95 τ . Zum Zeitpunkt τ haben 23% der Partikel den Reaktor verlassen. Die höchste Wahrscheinlichkeit besitzt eine Verweilzeit von 1.03 τ . Der Abfall der Verweilzeitverteilungsfunktion verläuft nicht so scharf wie ihr Anstieg, jedoch steiler als bei allen anderen gemessenen Verweilzeitverteilungen. 90 % der Partikel haben den Reaktor nach 1.22 τ wieder verlassen.

Die Verweilzeitverteilung besitzt eine Halbwertsbreite von 0.08 τ .

Der Vergleich von der gemessenen Summenfunktionen des Reaktors 2 mit der eines idealen und eines laminar durchflossenen Strömungsrohres ist in Abbildung 66 gezeigt.

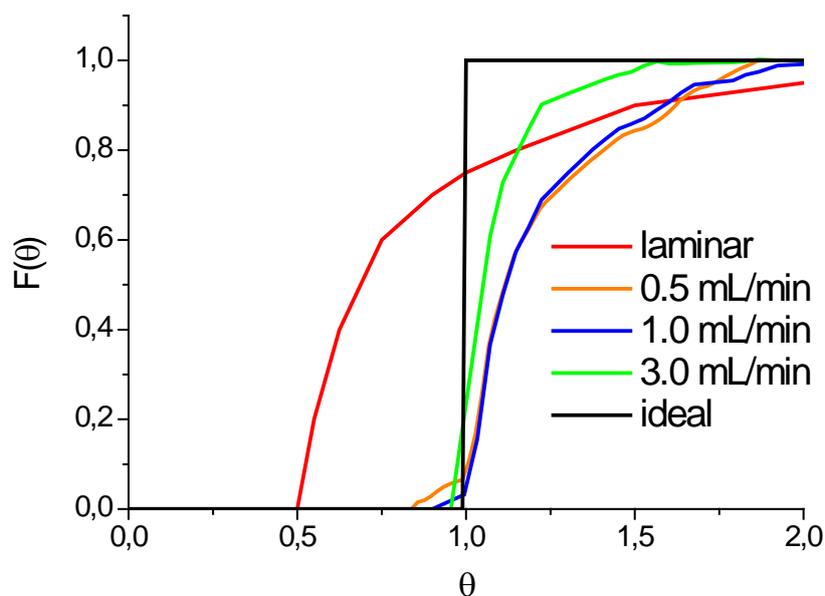


Abb. 66: Vergleich der berechneten und gemessenen Summenfunktionen

Deutlich ist hier zu erkennen, dass die gemessenen Summenfunktionen wenig laminaren Charakter besitzen, sondern eher dem idealen Strömungsrohr ähneln, auch wenn der Verlauf zu großen Zeiten hin deutlich flacher ist als bei der idealen Form. Der Umschlag zum laminaren Strömungsprofil ist bis 0.5 mL/min noch nicht erfolgt. Auch ähneln sich die bei 0.5 und 1.0 mL/min gemessenen Verweilzeitverteilungen stark. Offenbar findet kein signifikanter Wandel in den Strömungseigenschaften in diesem Bereich statt.

Um auch Reaktor 2 quantitativ zu klassifizieren, sind auch diese Messergebnisse mit Hilfe des Zellen- und Dispersionsmodells angepasst worden.

Für 0.5 mL/min:

Diese Verteilung ist aufgrund ihres vorgelagerten lokalen Maximums und der breiten Verteilung der letzten 25% schwer anzupassen. Die beste Anpassung erfolgt bei einer Kesselzahl von 175 bzw. einer Bodensteinzahl von 350. Abbildung 67 zeigt die Messkurve und die mittels Dispersionsmodell berechnete Verteilung im Vergleich.

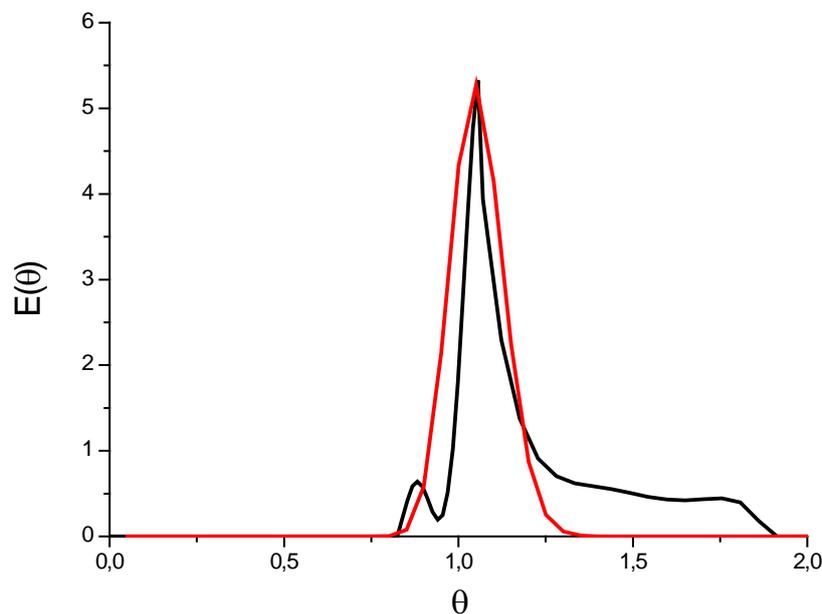


Abb. 67: Vergleich $E(\theta)$ mit Dispersionsmodell

Es fällt auf, dass Reaktor 2 bereits bei einer Flussgeschwindigkeit von 0.5 mL/min eine engere Verteilung zeigt als Reaktor 1 bei 6.0 mL/min, nämlich eine Bodensteinzahl von 350 im Vergleich zu 145 bei Reaktor 1. Dies ist zunächst erstaunlich, besitzt Reaktor 2 mit 3.4 mL doch ein deutlich größeres Reaktionsvolumen als Reaktor 1 mit 1.5 mL. Die wahrscheinlichste Erklärungsmöglichkeit liegt jedoch in der Verwendung von Schläuchen mit geringem Innendurchmesser. Während Reaktor 1 noch Schläuche mit 2.0 mm Innendurchmesser besaß, wurden in Reaktor 2 nur Schläuche mit einem Innendurchmesser von 0.75 mm verbaut. Diese Änderung beeinflusst die in Kapitel 2.5.7.4 vorgestellte Reynolds-Zahl und somit auch die Strömungseigenschaften des Fluids im Schlauch. Offenbar führt eine Verringerung des Schlauchdurchmessers zu einem mehr turbulenten Strömungsprofil und verringert so die

Verweilzeitverteilung

Breite der Verweilzeitverteilung. Auch eine radiale Diffusion kann bei geringen Schlauchdurchmessern zu einem Ausgleich des Strömungsprofils führen. Zu einer weiteren Verringerung des Schlauchdurchmessers kann jedoch nicht geraten werden, da die Nachteile wie leichte Verstopfung des Schlauches, hoher Druck im System und dadurch stark limitierte Flussraten schwerer wiegen als eine weitere Annäherung an das ideale Verhalten eines Strömungsrohres.

Für 1.0 mL/min folgt:

Bei der Anpassung fällt erneut das Problem der unsymmetrischen Verteilung auf. So verläuft die berechnete Verteilung bei kleinen θ stets zu breit, während die gemessene Verteilung bei großen θ langsamer abfällt. Offenbar wird die Verweilzeitverteilung auch hier durch Effekte beeinflusst, die nicht vom Zellen- bzw. Dispersionsmodell erfasst werden. Die beste Anpassung erhält man bei einer Kesselzahl von 125 oder einer Bodensteinzahl von 245. Beide Verteilungen sind zusammen mit der gemessenen in Abbildung 68 gezeigt.

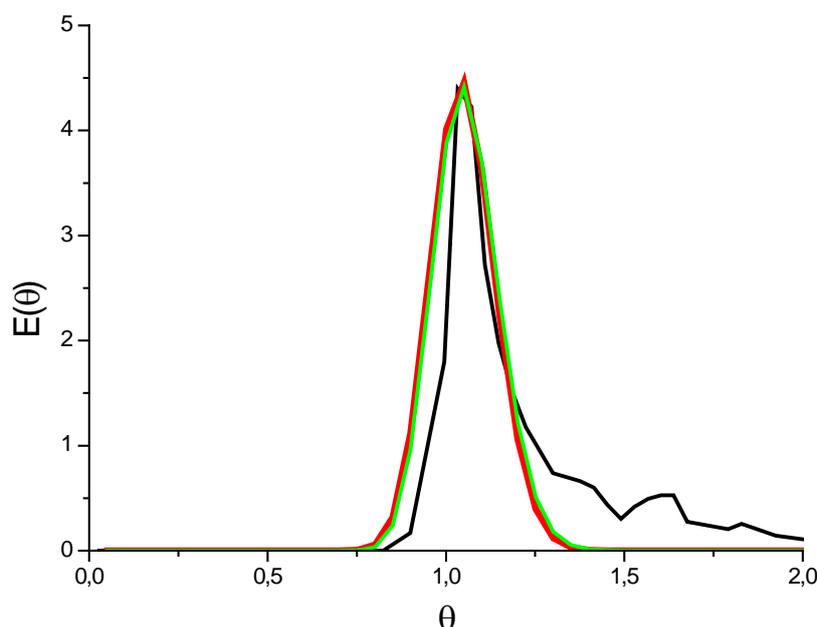


Abb. 68: Vergleich $E(\theta)$ mit Zellen- und Dispersionsmodell

Die Verweilzeitverteilungen von Reaktor 2 bei 0.5 und 1.0 mL/min ähneln sich stark. Offenbar wurde für 0.5 mL/min sogar eine etwas schmalere Verteilung bestimmt. Die Bodensteinzahl beträgt 350 bei 0.5 mL/min und 250 bei 1.0 mL/min. Nach den bisherigen Erkenntnissen steht es jedoch nicht zu vermuten, dass geringere Flussraten einen positiven Einfluss auf die

Ergebnisse und Auswertung

Verweilzeitverteilung besitzen. Vielmehr ist anzunehmen, dass sich die Strömungseigenschaften in diesem Bereich kaum verändert haben und die Varianz durch Messschwankungen verursacht wurde. Da oberhalb einer Bodensteinzahl von 100 der Reaktor als ideal angesehen werden kann, beeinflussen diese Abweichungen die Aussage nur gering.

Für 3.0 mL/min folgt:

Bei einer Flussgeschwindigkeit von 3.0 mL/min verengt sich die Verweilzeitverteilung weiter, so dass auch die Bodensteinzahl zunimmt. Es ergibt sich eine Kesselzahl von 400 bzw. eine Bodensteinzahl von 800. Beide Werte haben im Vergleich zur Verteilung bei 1.0 mL/min noch einmal deutlich zugenommen. In Abbildung 69 ist wegen der Deckungsgleichheit nur der Graph des Dispersionsmodells gezeigt.

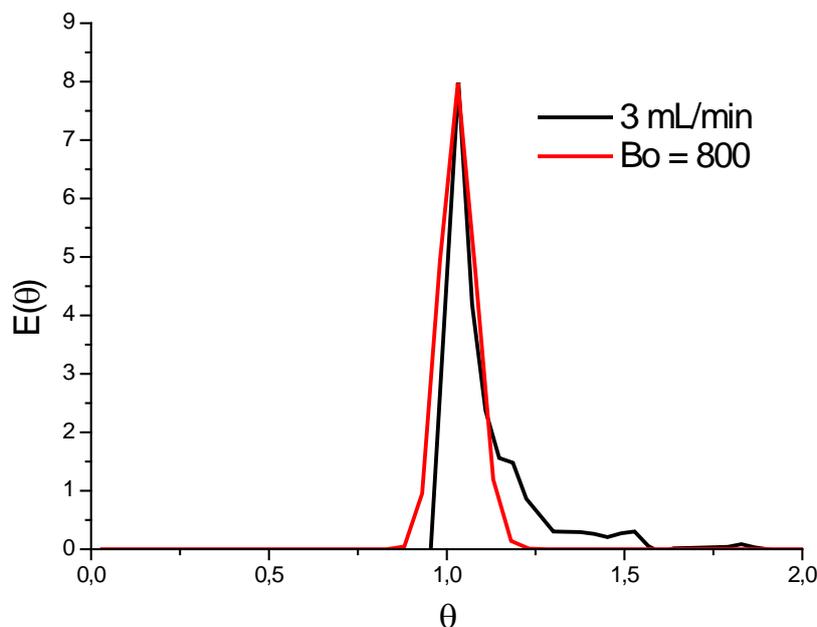


Abb. 69: Vergleich $E(\theta)$ mit Zellen- und Dispersionsmodell

Beide Graphen ähneln sich. Die gemessene Verteilung ist sogar im Bereich kleinerer θ als auch bis zu einem Wert von 1.12τ schmäler als die berechnete Verteilung. Bis zu diesem Zeitpunkt haben 75% der Partikel den Reaktor verlassen. Lediglich das letzte Viertel benötigt länger, als nach der berechneten Verteilung zu erwarten wäre. So dehnt sich die Verweilzeitverteilung bis kurz über 1.5τ aus, während die berechnete bei 1.25τ endet.

Verweilzeitverteilung

Abschließend ist zur Verweilzeitverteilung von Reaktor 2 zu sagen, dass der laminare Charakter der Strömung, der in Reaktor 1 bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0.75 mL/min deutlich zu sehen war, weiter zurückgedrängt ist. So zeigt der Reaktor bereits bei Strömungsgeschwindigkeiten von 0.5 mL/min nur wenig laminaren Charakter. Der Grund für die Veränderung ist die Verwendung von Schläuchen mit geringerem Innendurchmesser im reaktionsrelevanten Bereich.

Die Breite der Verteilung nimmt mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ab, was sich in einer Zunahme der Bodensteinzahlen äußert. Dieser Effekt ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei Reaktor 1, da bereits bei 0.5 mL/min große Bodensteinzahlen erreicht werden.

Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass dieser Reaktor besser zur Synthese von Nanopartikeln vor allem bei Strömungsgeschwindigkeiten unter 1 mL/min geeignet ist als Reaktor 1.

4.2.3 Reaktor 3

Da das Core-Modul eine mit Reaktor 2 identische Reaktionsstrecke besitzt, wird davon ausgegangen, dass die unter 4.2.2 ermittelten Verweilzeitverteilungen auch für Reaktor 3 ohne Shell-Modul gelten. Daher sind nur die Verweilzeiten inklusive Shell-Modul bestimmt worden. In diesem Fall besitzt der Reaktor ein Volumen von 7.0 mL. Als Schläuche sind ausschließlich 1/16“ PEEK-Schläuche mit 0.75 mm Innendurchmesser verbaut worden.

Für eine Flussrate von 0.5 mL/min ergibt sich:

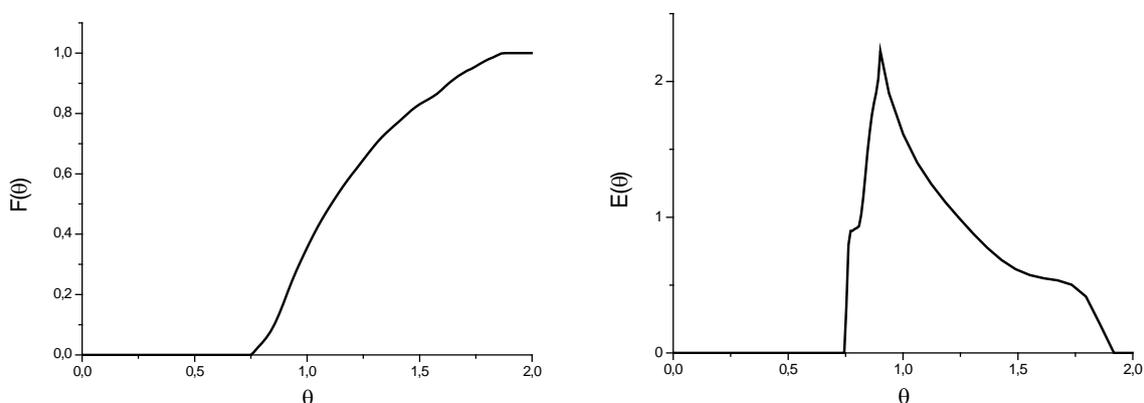


Abb. 70: $F(\theta)$ und $E(\theta)$ von Reaktor 3 bei 0.5 mL/min

Ergebnisse und Auswertung

Hier lassen sich noch laminare Anteile erkennen. Diese Tendenz ist allerdings weniger stark ausgeprägt als bei Reaktor 1 mit 0.75 mL/min. Die ersten CdSe-Partikel verlassen den Reaktor nach 0.75τ . Der Anstieg der Verweilzeitverteilung ist jedoch flacher als bei rein laminarem Fluss. Die höchste Wahrscheinlichkeit zeigt die Verweilzeitverteilung bei 0.9τ . Nach 1τ befinden sich noch 63% der zum Zeitpunkt $t = 0$ eingetretenen Partikel im System. Die Flanke der Verweilzeitverteilung zu großen Zeiten hin ist deutlich breiter als die Flanke zu kleinen. Offenbar werden viele Fluidelemente im System gebremst. 90% der Tracersubstanz hat den Reaktor nach 1.64τ verlassen. Außerdem ist die Bildung einer Schulter im Verweilzeitverteilungsdiagramm im Bereich von 1.5 bis 1.75τ auffällig. Offenbar wird ein Anteil von etwa 5% der Partikel auf annähernd die Hälfte der zu erwartenden Geschwindigkeit gebremst. Die Halbwertsbreite der Verweilzeitverteilung beträgt $0,36\tau$.

Für eine Flussrate von 1.0 mL/min ergibt sich:

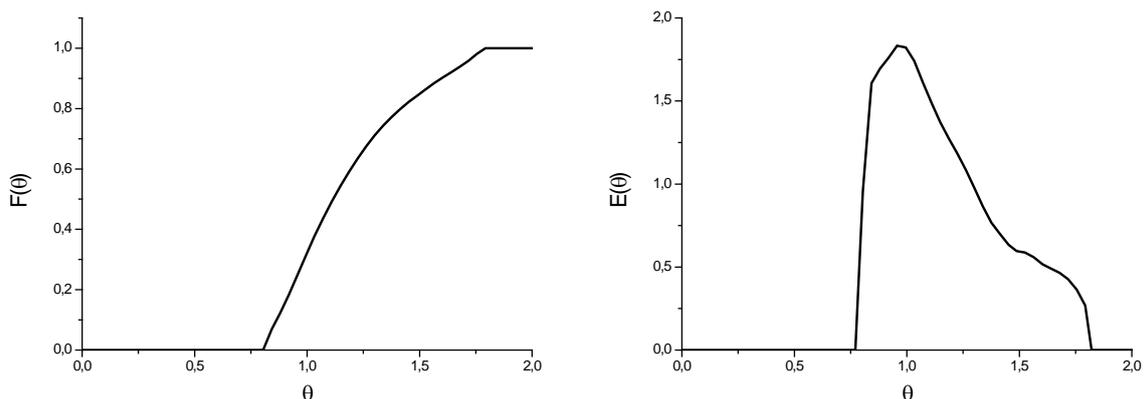


Abb. 71: $F(\theta)$ und $E(\theta)$ von Reaktor 3 bei 1.0 mL/min

Auch diese Verteilung scheint durch laminare Flussanteile verbreitert zu sein. Die Messwerte unterscheiden sich nur geringfügig von den bei einem Fluss von 0.5 mL/min ermittelten.

Die ersten Partikel verlassen den Reaktor nach 0.8τ . Die höchste Wahrscheinlichkeit findet sich bei 0.96τ , also bereits näherungsweise beim Idealwert von 1τ . Zu diesem Zeitpunkt haben 32% der Partikel den Reaktor verlassen. Auch hier fällt die nicht symmetrische Verweilzeitverteilung auf, die zu größeren Verweilzeiten deutlich breiter als zu kleineren ist. Wie bei 0.5 mL/min ist auch hier deutlich eine Schulter in der Verweilzeitverteilung im Bereich von 1.5 bis 1.75τ zu sehen. 90% der Partikel haben den Reaktor nach 1.6τ verlassen.

Die Verweilzeitverteilung besitzt eine Breite von 0.52τ

Verweilzeitverteilung

Für eine Flussrate von 3.0 mL/min ergibt sich:

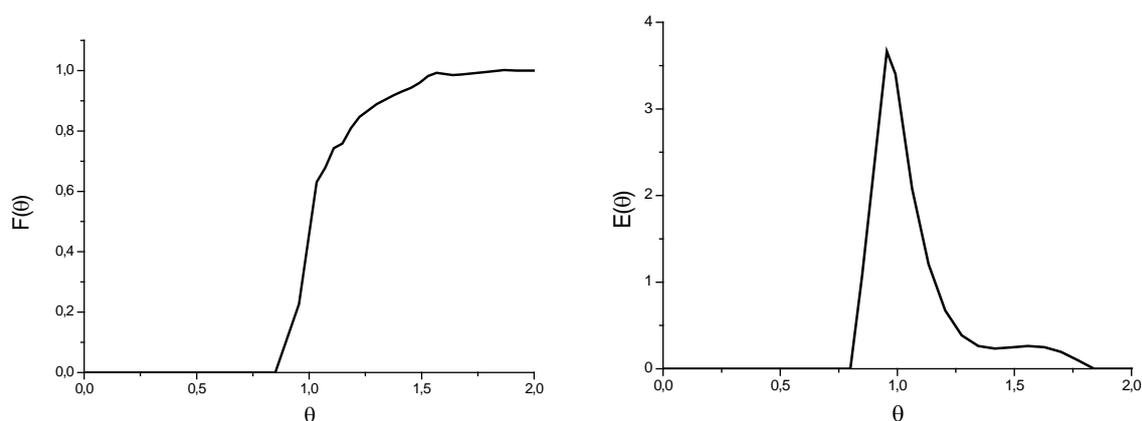


Abb. 72: $F(\theta)$ und $E(\theta)$ von Reaktor 3 bei 3.0 mL/min

Bei einer Flussrate von 3.0 mL/min verengt sich die Verweilzeitverteilung vor allem zu großen θ hin deutlich. Offenbar führt der höhere Fluss zu einem gleichmäßigeren Strömungsprofil im gesamten System.

Die ersten Partikel verlassen Reaktor 3 nach 0.85τ . Die höchste Wahrscheinlichkeit besitzt 0.95τ . Zum Zeitpunkt 1τ haben 47% der Partikel den Reaktor verlassen. 90% der Partikel sind nach 1.33τ aus dem Reaktor ausgetreten. Vor allem in diesem Bereich zeigt die höhere Flussrate deutlichen Einfluss. Eine Schulter im Bereich 1.4 bis 1.6τ lässt sich jedoch auch bei 3.0 mL/min noch erkennen.

Die Verweilzeitverteilung besitzt eine Halbwertsbreite von 0.23τ .

Um die Strömungsart besser bestimmen zu können, sind in Abbildung 73 die gemessenen Summenfunktionen von Reaktor 3 und die berechneten Kurven für ideale Pfropfenströmung und laminare Strömung zusammen aufgetragen.

Wie leicht durch Vergleich der Kurven festzustellen, besitzt keine der drei gemessenen Verteilungen ausgeprägt laminaren Charakter. Die Verteilungen bei 0.5 mL/min und 1.0 mL/min ähneln sich stark, weichen jedoch vom idealen Verhalten ab. Offenbar wird die Geschwindigkeit der Fluidelemente in diesem Geschwindigkeitsbereich beeinflusst. Die Verteilung bei 3.0 mL/min nähert sich schon deutlicher dem idealen Verlauf an.

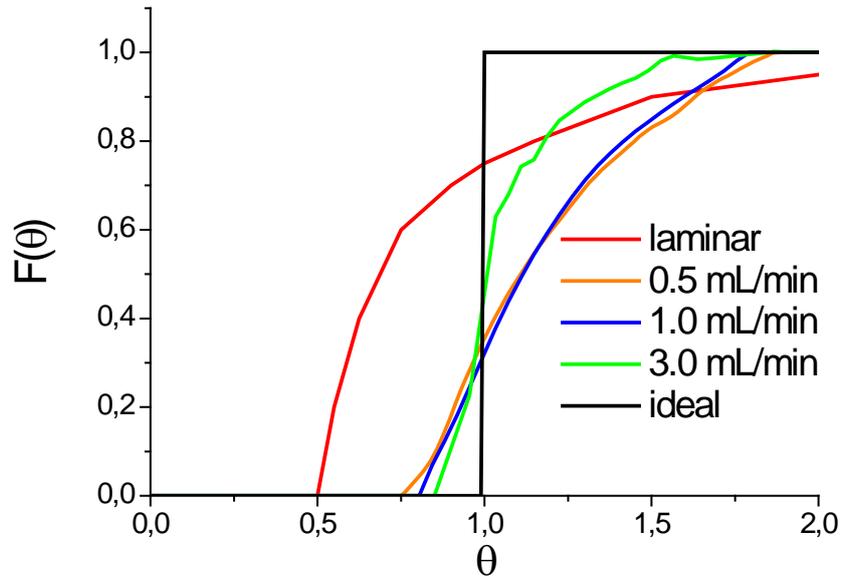


Abb. 73: Vergleich der berechneten und gemessenen Summenfunktionen

Um auch diesen Reaktor quantitativ einzuordnen, wurde auch hier eine Anpassung mit Zellen und Dispersionsmodell durchgeführt. Für 0.5 mL/min folgt:

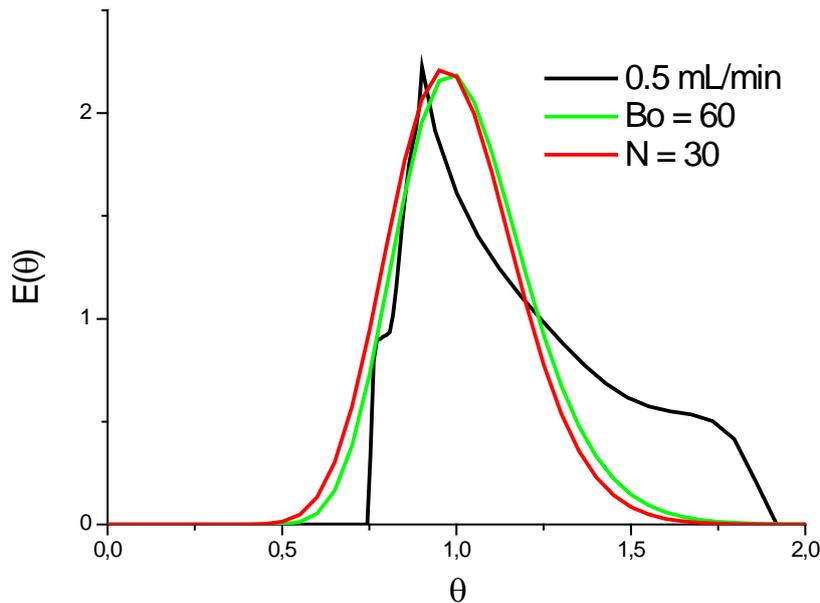


Abb. 74: Vergleich $E(\theta)$ mit Zellen- und Dispersionsmodell

Aufgrund der stark ausgeprägten unsymmetrischen Form der Verteilung ist keine gute Anpassung durch die einparametrischen Modelle zu erreichen. Die Verteilung wird offensichtlich durch Faktoren beeinflusst, die nicht vom Zellen- oder Dispersionsmodell erfasst werden. Die beste Anpassung wird mit einer Kesselzahl von 30 bzw. einer Bodensteinzahl von 60 erreicht. Diese Werte sind jedoch nur als grobe Näherungswerte zu verstehen.

Für 1.0 mL/min folgt:

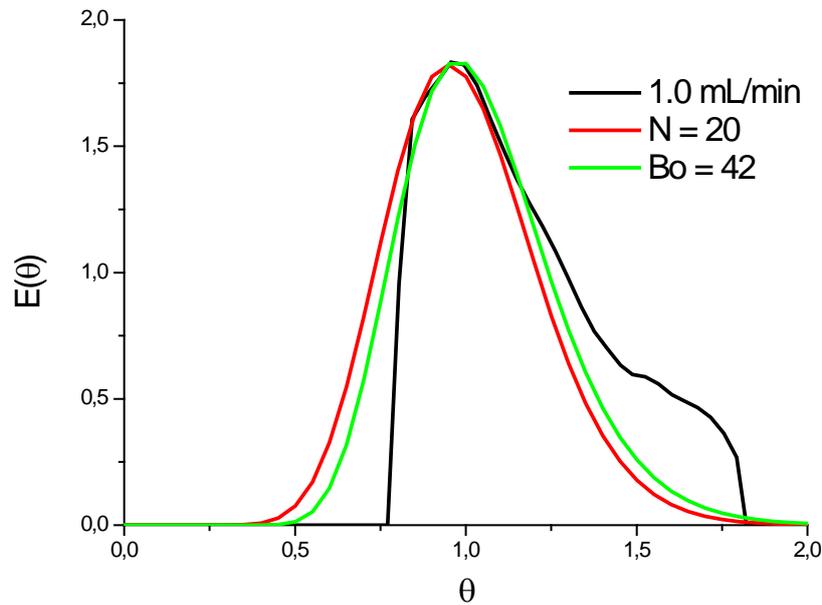


Abb. 75: Vergleich $E(\theta)$ mit Zellen- und Dispersionsmodell

Die bei 1.0 mL/min gemessene Verweilzeitverteilung lässt sich etwas besser durch die angewandten Modelle beschreiben als die Verteilung bei 0.5 mL/min. Jedoch sind auch hier die linken Flanken der berechneten Verteilungen zu breit und die rechten zu schmal.

Die so bestimmte Kesselzahl beträgt 20, die Bodensteinzahl 42. Das Dispersionsmodell scheint dabei der realen Verteilung etwas mehr zu entsprechen als das Zellenmodell. In jedem Fall ist Reaktor 3 bei dieser Flussrate weit davon entfernt, als ideal angenommen zu werden.

Für 3.0 mL/min folgt:

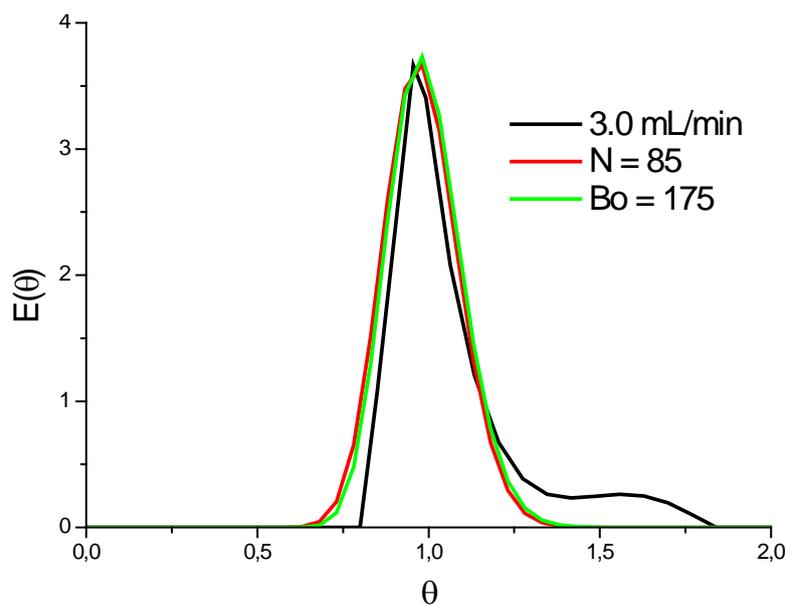


Abb. 76: Vergleich $E(\theta)$ mit Zellen- und Dispersionsmodell

Von allen Verweilzeitverteilungen lässt sich die Messkurve für 3.0 mL/min am besten durch Dispersions- und Zellenmodell anpassen. Nur der etwas zu steile Anstieg und die Flanke zu hohen τ hin lassen sich durch diese Modelle nicht nachahmen. Bei dieser höheren Strömungsgeschwindigkeit scheint sich das einheitlichste Strömungsprofil im Messbereich eingestellt zu haben. Die so erhaltenen Werte, $N = 85$ bzw. $Bo = 175$, lassen die Beschreibung auch von Reaktor 3 als ideales Strömungsrohr im Kern-Schale-Betrieb zu.

4.2.4 Vergleich der Reaktoren

Vergleicht man die Reaktoren untereinander, so fällt auf, dass nur Reaktor 1 bei niedrigen Flussraten zur Ausbildung von rein laminaren Strömungsprofilen neigt. Diese Tendenz ist ab Reaktor 2 nicht mehr vorhanden. Es werden jedoch auch die Verweilzeitverteilungen dieser Reaktoren bei langsamen Flussraten negativ beeinflusst. Es bildet sich vor allem eine Breite Verteilung zu großen θ hin.

Trägt man die niedrigsten Flussraten zum Vergleich zusammen auf, so folgt Abbildung 77.

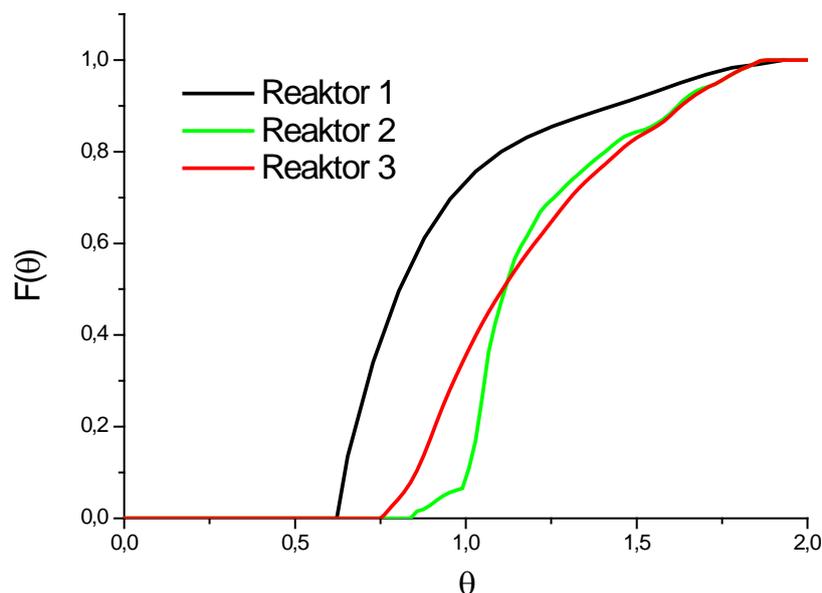


Abb. 77: Vergleich $F(\theta)$ der verschiedenen Reaktoren für niedrige Flussraten

Bei Betrachtung von Abbildung 77 sollte zusätzlich bedacht werden, dass die Messung von Reaktor 1 bei 0.75 mL/min, die von Reaktor 2 und 3 bei 0.5 mL/min durchgeführt worden sind.

Verweilzeitverteilung

Der Vergleich von den bei hohen Flussraten gemessenen Verweilzeitverteilungen zeigt, dass in diesem Fall bei 3.0 mL/min alle drei Reaktoren sich mehr dem idealen Verhalten angepasst haben. Jedoch sind auch hier Reaktor 2 und 3 trotz ihres viel größeren Reaktionsvolumens näher an der für ideale Pfropfenströmung berechneten Verteilung, vor allem zu großen θ hin. Dies ist in Abbildung 78 gezeigt.

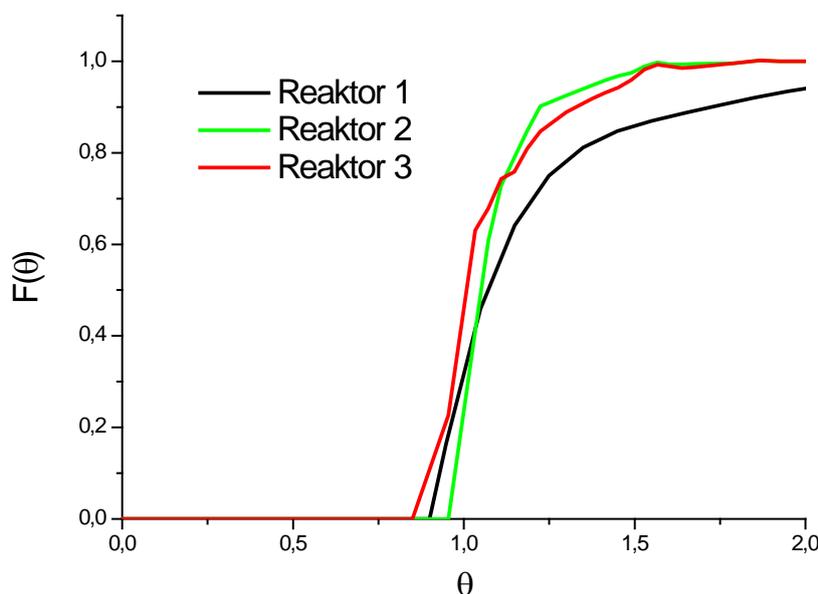


Abb. 78: Vergleich $F(\theta)$ der verschiedenen Reaktoren für niedrige Flussraten

Alle drei Reaktoren sind vor allem bei hohen Flussraten zur Produktion von Nanopartikeln geeignet. Um einen möglichst universellen Reaktor zu bauen, der auch mit geringeren Flussgeschwindigkeiten betrieben werden kann, sollte jedoch dem in Reaktor 2 und 3 verbauten PEEK-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 0.75 mm den Vorzug gegeben werden. Vor allem Reaktor 2 bzw. das Core-Modul in Reaktor 3 liefern damit auch bei niedrigen Flussraten noch zufrieden stellende Resultate. Die etwas breitere Größenverteilung von Reaktor 3 im Kern-Schale-Betrieb ist akzeptabel, da in der Regel die in Modul Shell ablaufenden Reaktionen nicht mehr so ausgeprägt zeitabhängig sind wie die Kernbildung in Modul Core.

4.2.5 Segmented Flow

Um die Verweilzeitverteilung vor allem bei geringen Flussraten zu verbessern, wird in der Mikroreaktionstechnik häufig auf das Mittel der Segmentierung des Flüssigkeitsstromes durch eine weitere nicht mischbare Flüssigkeit oder durch Einleiten eines inerten Gases zu-

rückgegriffen.^[64] Diese zweite Phase sorgt für ein Aufsplitten des Reaktionsmediums in nicht verbundene Teilbereiche. Dieses ist in Abbildung 79 gezeigt.

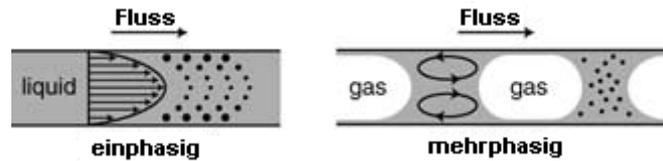


Abb. 79: Einphasen- und Mehrphasenströmung im Mikrokanal^[83]

In Einphasensystemen herrscht bei geringen Flussgeschwindigkeiten eine laminare Strömung, die zu einer breiten Größenverteilung der Nanopartikel führt. Lediglich radiale Diffusion wirkt diesem Effekt entgegen. Speist man nun einen konstanten Strom eines inerten Gases wie Argon oder Stickstoff ein, so bildet sich eine Zweiphasenströmung in der Kapillare aus. Durch den Einfluss der Wandreibung bildet sich nun anstatt eines laminaren Strömungsprofils eine Zirkulationsströmung, so genannte Taylorwirbel, in den Flüssigkeitspfropfen aus.^[86] Diese sind daher gut durchmischt, die Breite der Verweilzeit ist im idealen Fall lediglich noch durch die Länge des Flüssigkeitspfropfens gegeben.

In der Realität sind die Flüssigkeitspfropfen jedoch meist nicht vollständig voneinander getrennt, sondern es bildet sich ein durchgängiger Flüssigkeitsfilm auf der Schlauchinnenwand. Trotzdem sorgt die „Segmented Flow“ Technik meist für enge Verweilzeitverteilungen auch bei niedrigen Flussraten.

Um den Einfluss dieser Technik zu untersuchen, wurde die Verweilzeitverteilung von Reaktor 3 im Core- sowie im Kern-Schale-Betrieb bei 0.5 mL/min erneut untersucht, diesmal jedoch mit einem Anteil von 40% Stickstoff. Die Produktionsmenge betrug daher bei diesen Experimenten nur 0.3 mL/min CdSe-Lösung. Für Reaktor 3 im Core-Betrieb folgt:

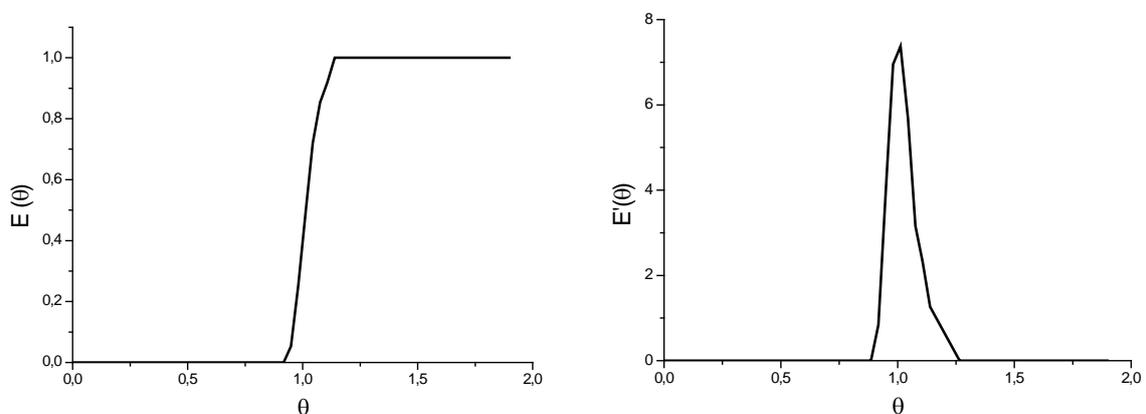


Abb. 80: $F(\theta)$ und $E(\theta)$ von Reaktor 3 im Core-Betrieb bei 0.5 mL/min

Verweilzeitverteilung

Trotz der sehr geringen Flussrate zeigt die Verweilzeitverteilung keinerlei laminare Einflüsse. Die ersten CdSe-Partikel verlassen den Reaktor nach 0.88τ . Sehr schnell steigt danach die Verweilzeitverteilung an und erreicht ihren Maximalwert bei 1τ . Zu diesem Zeitpunkt haben 40% der zum Zeitpunkt $t = 0$ eingetretenen Partikel den Reaktor wieder verlassen, nach 1.10τ sind es bereits 90%. Es bildet sich auch zu $\theta > 1$ keine Flanke, wie sie ohne „Segmented Flow“ Technik häufig gesehen wurde.

Die Halbwertsbreite der Größenverteilung beträgt 0.13τ .

Um den Einfluss der „Segmented Flow“ Technik besser quantitativ beurteilen zu können, wurde auch diese Verweilzeitverteilung mit Dispersions- und Zellenmodell angepasst. Abbildung 81 zeigt die gemessene Verweilzeitverteilung und den durch das Dispersionsmodell ermittelten Graphen.

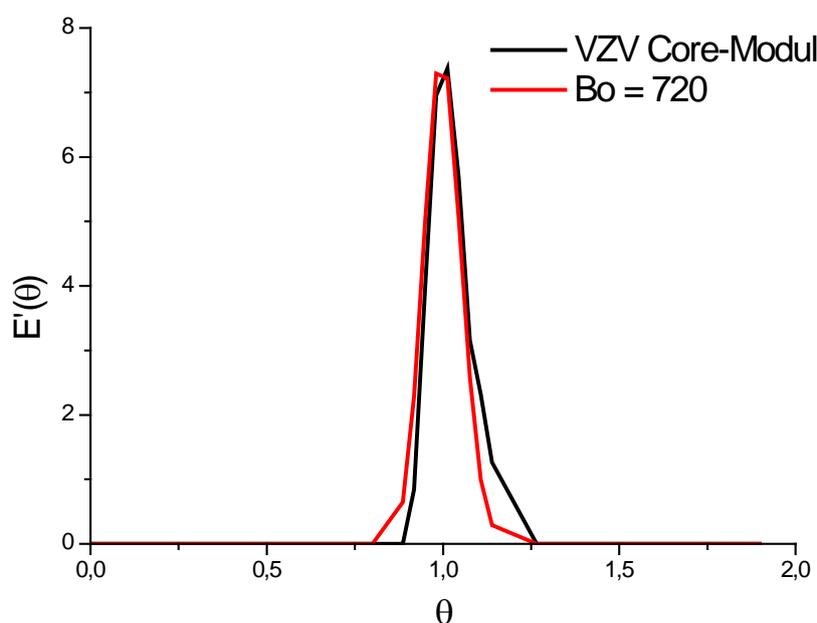


Abb. 81: Vergleich $E(\theta)$ mit Zellen- und Dispersionsmodell

Die ermittelte Bodensteinzahl von 720 hat sich gegenüber dem Betrieb ohne „Segmented Flow“ Technik – hierbei wurde eine Bodensteinzahl von 350 ermittelt – etwa verdoppelt. Die Verweilzeitverteilung konnte deutlich verbessert werden.

Führt man die analogen Versuche für Reaktor 3 im Kern-Schale-Betrieb durch, so folgt:

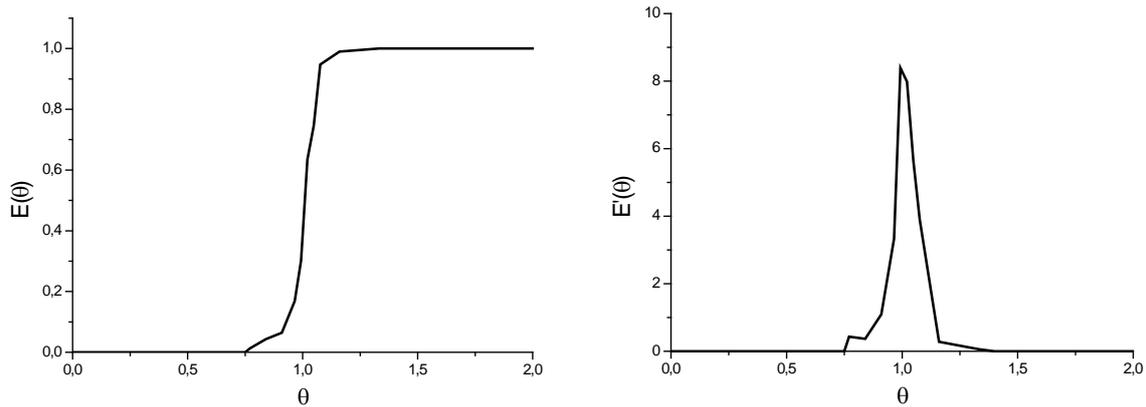


Abb. 82: $F(\theta)$ und $E(\theta)$ von Reaktor 3 im Kern-Schale-Betrieb bei 0.5 mL/min

Auch diese Verweilzeitverteilung wird nur in geringerem Ausmaß durch laminare Strömungsanteile beeinflusst. Zwar verlassen die ersten Fluidelemente den Reaktor nach 0.75τ , das Maximum der Verweilzeitverteilung liegt jedoch wie im Core-Betrieb bei 1τ . Zu diesem Zeitpunkt haben 38% der zum Zeitpunkt $t = 0$ eingetretenen Fluidelemente den Reaktor wieder verlassen, 90% werden nach 1.07τ erreicht. Auch hier zeigt sich nur eine sehr schwach ausgeprägte Flanke zu größeren Verweilzeiten.

Die Halbwertsbreite der Verweilzeitverteilung beträgt 0.10τ .

Ermittelt man auch aus dieser Verweilzeitverteilung mit Hilfe des Dispersionsmodells die Bodensteinzahl, so erhält man einen Wert von 880. Die Anpassung des Modells an die gemessene Verteilung ist in Abbildung 83 gezeigt.

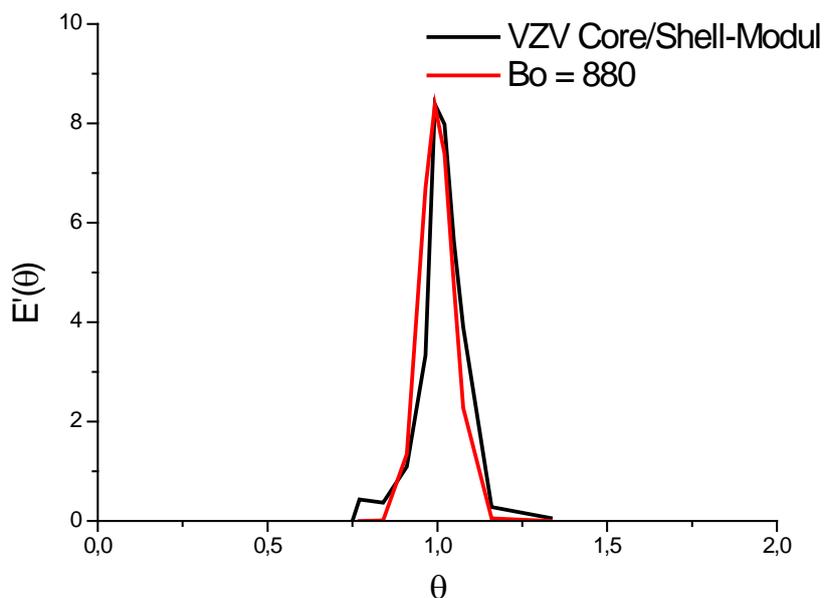


Abb. 83: Vergleich $E(\theta)$ mit Zellen- und Dispersionsmodell

Verweilzeitverteilung

Der Anstieg der Bodensteinzahl von 720 im Core-Betrieb auf 880 im Kern-Schale-Betrieb zeigt lediglich, dass unter Verwendung der „Segmented Flow“ Technik die Länge des Reaktors keinen signifikanten Einfluss auf die Strömungseigenschaften mehr hat. So besitzt die Größenverteilung im Kern-Schale-Betrieb lediglich schwach ausgeprägte Flanken zu kürzeren und längeren Verweilzeiten. Die Halbwertsbreite ist hingegen sogar geringfügig schmaler geworden.

Der größte Unterschied fällt jedoch im Vergleich der Verweilzeiten im Kern-Schale-Betrieb mit und ohne „Segmented Flow“ Technik auf. Führt diese Technik im Core-Betrieb lediglich zu einer Verdopplung der Bodensteinzahl von 350 auf 720, so zeigt sich im Kern-Schale-Betrieb ein Anstieg der Bodensteinzahl von 60 auf 880. Gerade im Kern-Schale-Betrieb zeigen sich die großen Vorteile der „Segmented Flow“ Technik. Abbildung 84 zeigt noch einmal den direkten Vergleich der Verweilzeitverteilungen unter identischen Bedingungen mit und ohne „Segmented Flow“ Technik.

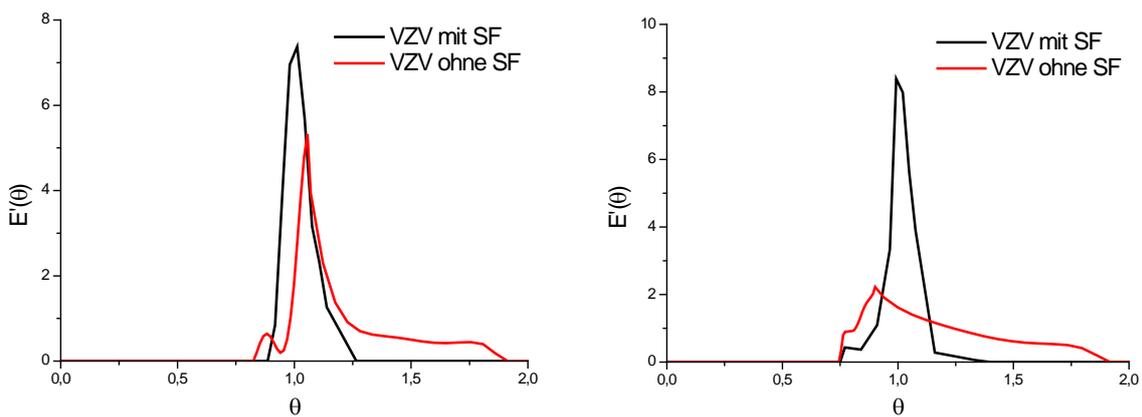


Abb. 84: Vergleich der Verweilzeitverteilungen im Core- und Kern-Schale-Betrieb, jeweils mit und ohne „Segmented Flow“

4.3 CdSe-Nanopartikel

Um die Eignung des Reaktors zur Synthese von Nanopartikeln zu testen, wurde zunächst mit der Synthese von CdSe-Nanopartikeln begonnen, da viele Synthesevarianten in der Literatur bekannt sind. Außerdem erleichtern die Absorption und Emission im sichtbaren Bereich die Bestimmung der Einflüsse der Reaktionsparameter.

4.3.1 Materialeigenschaften

Bei Cadmiumselenid handelt es sich um einen II-VI-Halbleiter. Einige wichtige Materialkonstanten von makrokristallinem Cadmiumselenid sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

M	Gitter	a	E_g	E_{VB}	E_{LB}	R_{Bohr}
g/mol		Å	eV	eV	eV	nm
191.4	Wurtzit	6.05	1.74	6.0	4.3	3

Tab. 1: Materialkonstanten von CdSe^[17]

CdSe besitzt wie alle II-VI-Halbleiter einen direkten Übergang vom Valenz- ins Leitungsband und besitzt daher stark ausgeprägte Absorptions- und Emissionseigenschaften. Daher wird CdSe als Markierungssubstanz in biologischen Systemen^[87], in Hybrid-Solarzellen^[88], als Laserlichtquelle^[89] und in Dioden^[90] verwendet.

CdSe ist auch als Nanopartikel schon lange bekannt. Viele Veröffentlichungen haben sich bereits mit diesem Thema beschäftigt. So sind mehrere Synthesewege bekannt, Ligandenaustausch zur Erzeugung von wasserlöslichen CdSe-Nanopartikeln ist durchgeführt worden und die Auswirkungen des Größenquantisierungseffektes auf die optischen Eigenschaften sind untersucht. So lässt sich die Bandlücke von CdSe-Partikeln über den gesamten sichtbaren Bereich einstellen, so dass alle Farben von blau bis rot erzeugt werden können.^[5,6,52-54]

Übliche Quantenausbeuten für CdSe liegen bei 10%, es wurden aber auch bereits bis zu 20% erreicht.^[91]

Die Stabilität dieser CdSe-Dispersionen ist jedoch gering, die optischen Eigenschaften gehen durch Photooxidation und andere Alterungsprozesse schnell verloren.

4.3.2 Entwicklung einer geeigneten Synthese

Um CdSe-Nanopartikel im Reaktor zu produzieren, ist zuerst eine Anpassung der bekannten Synthesen an die speziellen Anforderungen einer kontinuierlichen Synthese nötig. Die CdSe-Nanopartikelsynthese ist für den batch-Betrieb lange bekannt und gut verstanden. In vielen Fällen wird jedoch CdMe_2 als Cadmiumprecursor verwandt.^[92] Diese sehr reaktive und toxische Komponente kann durchaus in den entwickelten Reaktoren verwendet werden. Da jedoch große Mengen vorgelegt werden müssten, soll aus Sicherheitsgründen diese Komponente vermieden werden. Eine Alternative zu CdMe_2 stellt $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ da, deren Anwendbarkeit bereits in mehreren Arbeiten gezeigt wurde. Diese Cadmiumverbindung ist weniger toxisch und daher sicherer in der Anwendung.^[91]

Als Selenprecursor soll elementares Selen gelöst in TOP dienen. Diese Lösung ist auch in großen Konzentrationen herstellbar und wurde bereits in vielen Arbeiten verwandt.^[91] Auch die Handhabung dieser Komponente ist für einen kontinuierlichen Betrieb ausreichend unproblematisch.

Weit verbreitet bei der Synthese von CdSe-Nanopartikel ist die so genannte TOP/TOPO-Methode.^[91] Hierbei dient eine Mischung aus TOP und TOPO als Stabilisator und Lösungsmittel. Diese Kombination ist jedoch mit den in Kapitel 4.1 beschriebenen Reaktoren nicht anwendbar, da die Komponente TOPO eine Schmelztemperatur von 55 °C besitzt, also bei Raumtemperatur fest ist. Da jedoch nur der Reaktionsbereich und die Vorratsgefäße beheizbar sind, nicht aber das gesamte Modul 1, würde diese Substanz in diesem Bereich fest werden und die Schläuche verstopfen. Die Anwendung dieser Methode würde eine durchgehende Beheizung der Schlauchleitungen auch in Modul 1 erfordern. Dies ist jedoch mit einem recht großen Material- und Regeltechnikaufwand verbunden, so dass für diese Arbeit entschieden wurde, eine Alternative zur TOP/TOPO-Synthese zu benutzen. Als Lösungsmittel bei Nanopartikelsynthesen wurden bereits in vielen Arbeiten langkettige koordinierende Substanzen wie Squalen verwandt.^[82] Aus anderen Arbeiten ist bekannt, dass auch Ölsäure in der Lage ist, CdSe-Nanopartikel während der Synthese zu stabilisieren.^[83] Diese Komponente ist zwar bei Raumtemperatur flüssig, die Lösung von $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ in Squalen mit Ölsäure ist jedoch nicht bei Raumtemperatur stabil, das gebildete Cadmiumoleat fällt bei Temperaturen unter 50 °C wieder aus der Lösung aus und bildet einen farblosen Niederschlag. Durch Kombination mit Oleylamin lässt sich die Stabilität der Lösung soweit erhöhen, dass auch hinreichend konzentrierte Lösungen bei Raumtemperatur homogen bleiben. Somit ergaben sich aus den Vorversuchen folgende Zusammensetzungen der Precursorlösungen:

Ergebnisse und Auswertung

Cadmium-Lösung: $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ + Ölsäure + Oleylamin + Squalen

Selen-Lösung: Se + TOP + Squalen

Beide Lösungen sind hinreichend konzentriert herzustellen, auch bei Raumtemperatur homogen und unter Schutzgas gelagert über einen langen Zeitraum hinweg stabil.

Wie in Kapitel 4.3.3.6 näher beschrieben, ist es um qualitativ hochwertige CdSe-Partikel zu erzeugen nötig, ein Selenüberschuss in dem Reaktionsgemisch sicher zu stellen. Es wurde daher entschieden, die Selen-Lösung fünfmal konzentrierter als die Cadmiumlösung anzusetzen, um später im Reaktor den interessanten Konzentrationsbereich abdecken zu können.

Um das bestmögliche Mengenverhältnis von Ölsäure zu Oleylamin zu finden, wurden drei Versuche mit unterschiedlichem Mengen der Stabilisatoren durchgeführt. Folgende Absorptions- und Emissionsspektren wurden nach 15 min Reaktionszeit gemessen:

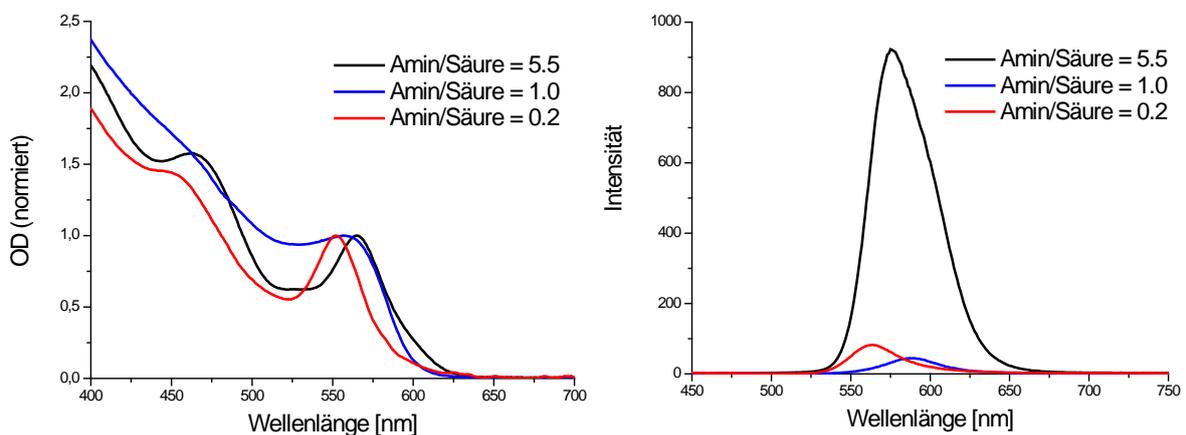


Abb. 85: Absorptions- (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) verschieden präparierter CdSe-Nanopartikel nach 15 min Reaktionszeit

Zur Messung der Emission wurden Lösungen mit einer optischen Dichte von 0.1 verwendet. Es fällt auf, dass die Emissionsstärke bei einem Säureüberschuss und bei etwa gleichem molaren Verhältnis nur schwach ist, bei großem Oleylaminüberschuss jedoch deutlich zunimmt. Bestimmt man als Maß der Emissionsstärke die Fläche unter der Kurve, so folgt Abbildung 86. Hier ist deutlich zu sehen, dass große Aminüberschüsse zu einer Verzehnfachung der Emissionsstärke führen.

In allen folgenden Versuchen wurde daher das molare Oleylamin/Ölsäure-Verhältnis von 5.5 beibehalten.

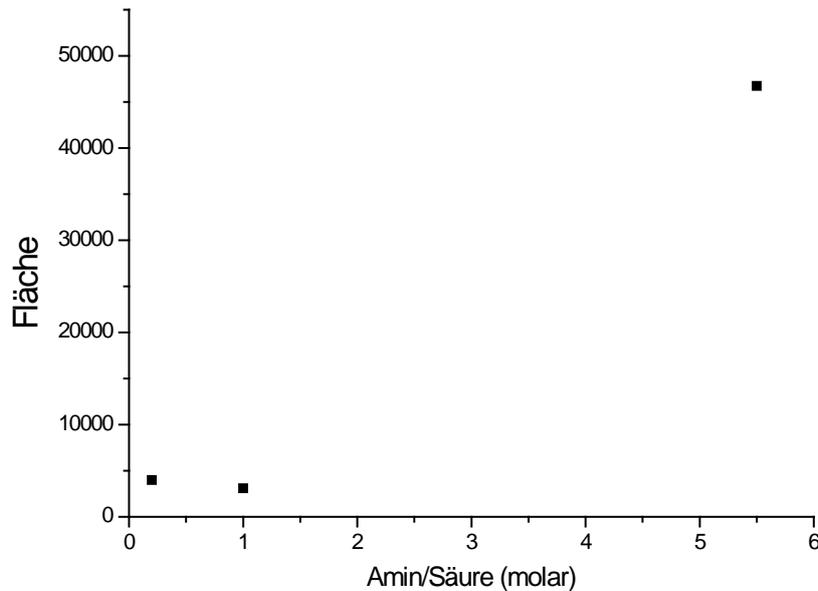


Abb. 86: Emissionsstärke in Abhängigkeit vom Stabilisatorverhältnis

Die Menge an zugesetztem Lösungsmittel wurde so bemessen, dass eine zur Analyse ausreichende Menge an Nanopartikeln erzeugt werden kann. Der Einfluss der Lösungsmittel wird in Kapitel 4.3.3.7 genauer untersucht.

4.3.3 CdSe-Synthese im Reaktor

Mit der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Synthese und den daraus folgenden in Kapitel 7.2.2 beschriebenen Cadmium- und Selen-Lösungen wurde anschließend die CdSe-Nanopartikelproduktion in Reaktor 2 versucht.

4.3.3.1 Erste Reaktion

Der Reaktor wurde so aufgeheizt, dass die Temperaturen der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen batch-Synthesen entsprachen. Anschließend wurden beide Lösungen mit solcher Geschwindigkeit gepumpt, dass sich eine Reaktionszeit von 2 min ergab.

Nach einer Einlaufzeit wurde am Reaktorausgang eine rötliche klare CdSe-Lösung erhalten. Diese ist in Abbildung 88 gezeigt. Abbildung 87 zeigt die Absorption und Emission dieser Probe.



Abb. 88: CdSe-Lösung am Reaktorausgang

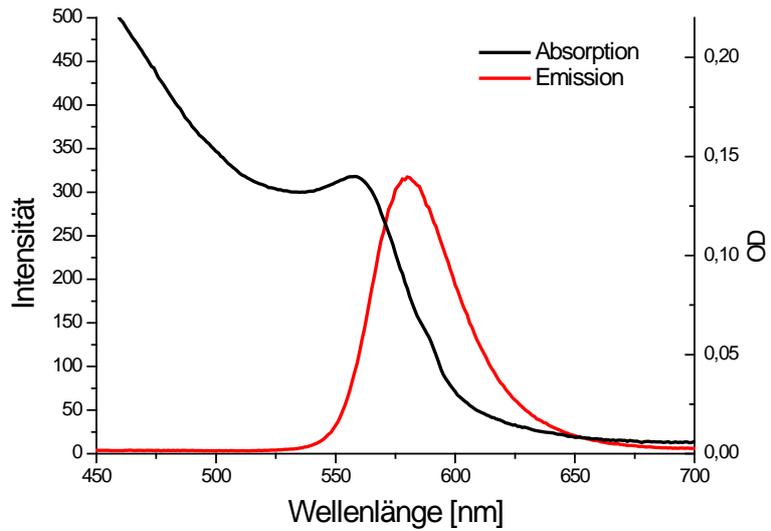


Abb. 87: Absorption und Emission der ersten CdSe-Probe

Deutlich sind die typischen optischen Eigenschaften der CdSe-Nanopartikel zu erkennen. Mit Hilfe der Brus-Formel errechnet sich die Größe der Partikel auf 5.1 ± 0.4 nm. Das nach Aufarbeitung der Probe gemessene Röntgendiffraktogramm beweist die Herstellung von CdSe im Reaktor. Dieses ist in Abbildung 89 zusammen mit einer Referenz von CdSe in hexagonaler Kristallstruktur dargestellt. Die aus dem XRD mit Hilfe der Debye-Scherrer-Gleichung ermittelte Größe stimmt mit der mittels Brus-Formel errechneten Größe überein.

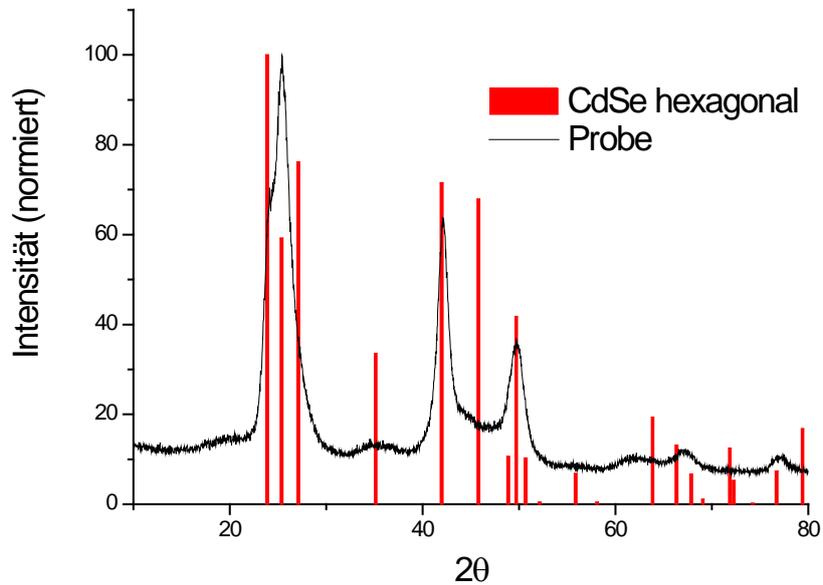


Abb. 89: XRD von CdSe-Probe aus Reaktor zusammen mit Referenz

Die Abweichungen des gemessenen Diffraktogramms von der Referenz lässt auf einen Anteil an CdSe in kubischer Kristallstruktur schließen. Darauf deutet vor allem die geringe Ausprägung des [103]-Reflexes bei 45.8° hin.

Der Vergleich der Absorptions- und Emissionsspektren der CdSe-Nanopartikel aus dem Reaktor und aus dem Kolben ist in Abbildung 90 gezeigt:

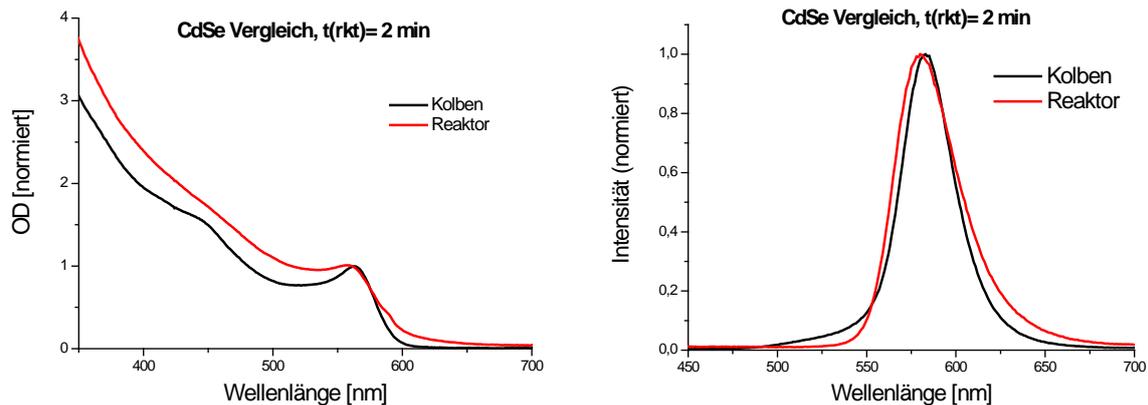


Abb. 90: Vergleich der Absorptions- (links) und Emissionsspektren (rechts) von CdSe-NCs aus Kolben und Reaktor

Das Maximum der Absorption und der Emission beider Proben weicht nur um etwa 3 nm voneinander ab. Die Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande der Reaktorprobe ist um 5 nm größer als die von der Kolbensynthese. Die Abweichungen sind also bereits im ersten Versuch gering, die Optimierung der Reaktorsynthese bedarf aber genauerer Kenntnisse der Einflussgrößen.

4.3.3.2 Variation der Flussgeschwindigkeit

Zuerst wurde der Einfluss der Flussgeschwindigkeit auf die CdSe-Nanopartikel untersucht. Dieser Parameter ist das Analogon zur Reaktionszeit im Kolben. Die Umrechnung der Flussgeschwindigkeit in Reaktionszeit erfolgt durch

$$t_R = V_{\text{Reaktor}}/u_{\text{Fluss}} \quad \text{Gl. 34}$$

Diese Beziehung gilt jedoch nur für die Annahme einer idealen Pfropfenströmung. Bei anderen Strömungsarten müsste noch die Verweilzeitverteilung mit berücksichtigt werden. Da

aber die Verweilzeitverteilung von Reaktor 2 wie in Abschnitt 4.2.2 gezeigt schmal ist, kann diese Näherung angewandt werden.

Für diese Untersuchung wurden alle Einflussfaktoren außer der Flussgeschwindigkeit konstant gehalten. Der Fluss wurde zwischen 0.11 und 6.80 mL/min variiert, was in Reaktionszeiten einen Bereich von 30 Sekunden bis 30 Minuten entspricht.

Folgende Spektren wurden gemessen:

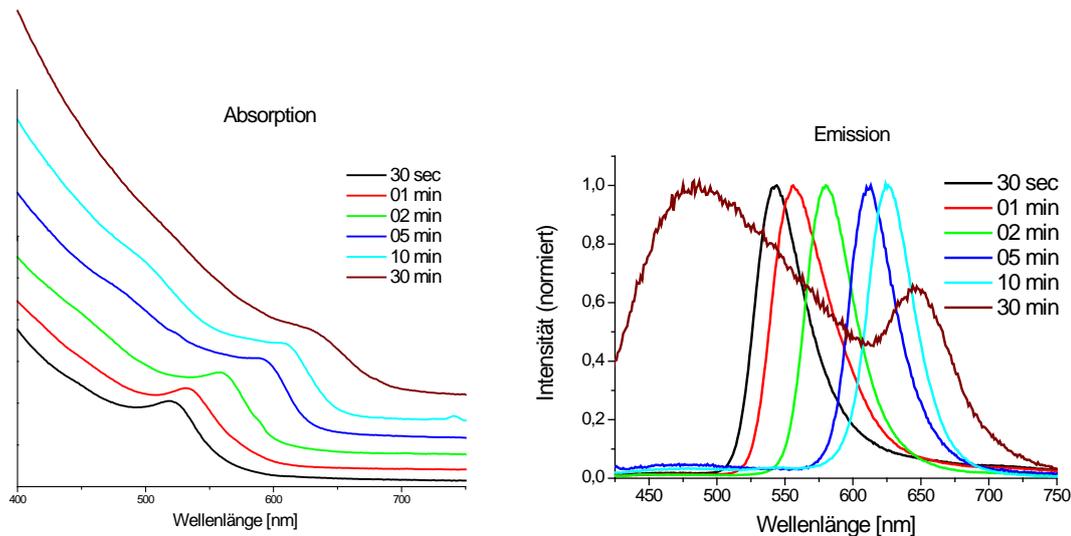


Abb. 91: Einfluss der Flussgeschwindigkeit auf die Absorption und Emission der Partikel

Bei der höchsten Flussrate von 6.8 mL/min zeigt das Absorptionsspektrum ein Maximum bei 520 nm. Dies entspricht einer Korngröße von 4.2 nm. Wird die Flussrate nun abgesenkt, so erhöht sich die Wachstumszeit, der Durchmesser der Partikel nimmt zu. Dieses lässt sich gut sowohl in den Absorptions- als auch in den Emissionskurven erkennen; die Maxima verschieben sich gemäß des Größenquantisierungseffektes zu größeren Wellenlängen. Bei einem Fluss von 0.34 mL/min haben die Partikel eine Größe von 5.7 nm erreicht. Die Halbwertsbreite der Emission, ein Maßstab für die Größenverteilung der Probe, wurde durch die Veränderung der Flussrate jedoch kaum beeinflusst. Wird die Flussrate weiter verringert, so ist das Absorptionsmaximum kaum noch zu erkennen. Im Emissionsspektrum tritt neben dem nur schwach ausgeprägten erwarteten Maximum bei 647 nm noch ein zweites mit extrem breiter Größenverteilung auf. Vermutlich kommt es bei dieser geringen Flussgeschwindigkeit zu einem stark ausgeprägten Strömungsprofil und einer schlechten radialen Vermischung. Dies könnte unter anderem bei sehr lange im Reaktor verweilenden Fluidelementen zu einer zweiten späteren Nukleation führen. Dies würde die geringere Größe dieser Partikel und die breite Größenverteilung erklären.

Trägt man nun die berechneten Durchmesser und gemessenen Halbwertsbreiten der Fluoreszenzbanden gegen die Flussrate auf, so folgt:

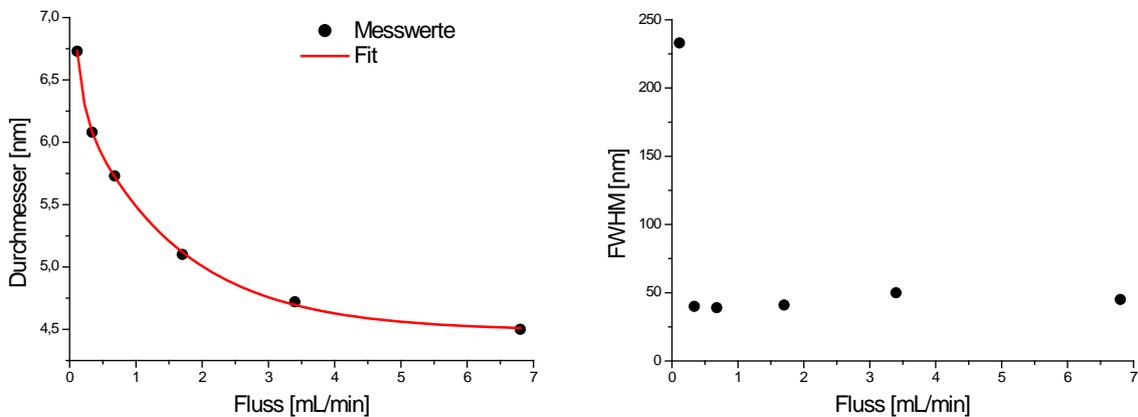


Abb. 92: berechnete Teilchendurchmesser und FWHM der Emission in Anhängigkeit von der Flussrate

Wie man erkennen kann, hängt die Größe in hohem Maße von der Flussrate ab. In Abbildung 92 entspricht ein exponentieller Abfall der Größe den Messwerten recht gut. Die Größenverteilung ändert sich allerdings kaum. Nur eine Flussrate unterhalb von 0.3 mL/min führt zu einem enormen Anstieg der Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande. Dieser Bereich sollte daher nicht für die Produktion von Nanopartikeln verwendet werden.

Der Faktor Flussrate besitzt Einfluss auf die Teilchengröße, er verändert jedoch kaum die Größenverteilung. Ein sinnvoller Bereich liegt zwischen 0.3 und 7 mL/min.

4.3.3.3 Variation der Mischtemperatur

Anschließend soll der Einfluss der Mischtemperatur untersucht werden. Diese Temperatur soll der Einspritztemperatur beim „hot injection“ Prozess und daher der Nukleationstemperatur entsprechen. Es ist somit wichtig, dass die Fluidelemente sich gerade lange genug in der Nukleationskammer aufhalten, um in der übersättigten Lösung die Bildung von Nukleationskeimen zu erlauben. Bei dem verwendeten Fluss von 1.7 mL/min – dies entspricht einer Reaktionszeit von 2 min – verweilt die Flüssigkeit 2.5 s in der Nukleationseinheit, um anschließend in den Wachstumsofen zu fließen. Bei dieser Flussge-

Ergebnisse und Auswertung

schwindigkeit lässt sich der Reaktor ebenfalls als ideal ansehen, der Einfluss der Verweilzeitverteilung muss daher nicht betrachtet werden.

Die Temperatur des Mischchips wurde bei dieser Untersuchung zwischen Raumtemperatur und 240 °C variiert. Höhere Temperaturen lies der verwendete Messinghalter des Mischchips nicht zu.

Folgende Spektren wurden erhalten:

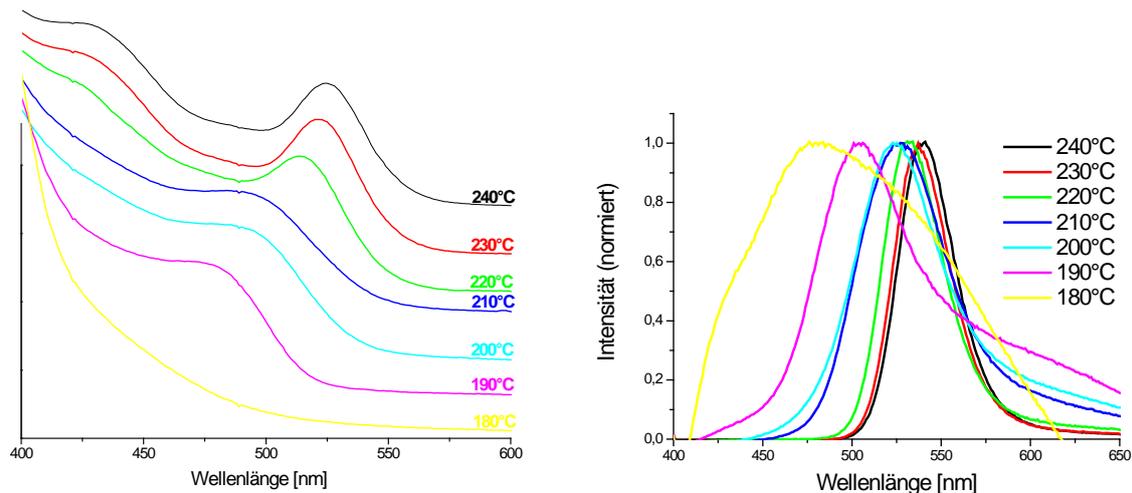


Abb. 93: Absorptions- und Emissionsmessungen in Abhängigkeit von der Mischchiptemperatur

Bei 240 °C erhält man nach 2 min Reaktionszeit die typische rote CdSe-Lösung. Das Maximum in der Absorption ist klar ausgeprägt und liegt bei einer Wellenlänge von 524 nm, was einer Partikelgröße von 4.5 nm entspricht. Auch das Emissionssignal ist deutlich ausgeprägt und zeigt eine Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande von 35 nm. Reduziert man nun die Mischtemperatur, so verschiebt sich das Absorptions- und Emissionsmaximum zu kleineren Wellenlängen. Geringere Nukleationstemperaturen führen offenbar zu kleineren Partikeln. Dieser Effekt ist jedoch nur schwach ausgeprägt, so dass bei 190 °C immer noch 4 nm große CdSe-Nanopartikel erhalten werden. Gleichzeitig nimmt aber die Ausprägung des ersten Absorptionsmaximums stark ab. Dieses deutet auf eine Verbreiterung der Größenverteilung hin. Dieser Effekt lässt sich auch in der Zunahme der Halbwertsbreite der Emissionsspektren wieder finden. Die Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande hat sich bei einer Nukleationstemperatur von 190 °C auf 70 nm verdoppelt.

Bei einer Nukleationstemperatur von 180 °C verschwinden alle Charakteristika aus dem Absorptionsspektrum und auch das Emissionssignal erstreckt sich von 400 – 600 nm mit insgesamt schwacher Intensität. Verringert man die Temperatur weiter, so erhält man am Reaktorausgang eine vollkommen klare Lösung. Es findet keine Nukleation mehr statt und die Wachstumstemperatur ist mit 150 °C so gewählt, dass keine spätere Nukleation im Ofen mehr stattfinden kann.

Der Einfluss der Mischtemperatur auf Größe und Größenverteilung lässt sich auch gut in Abbildung 94 erkennen.

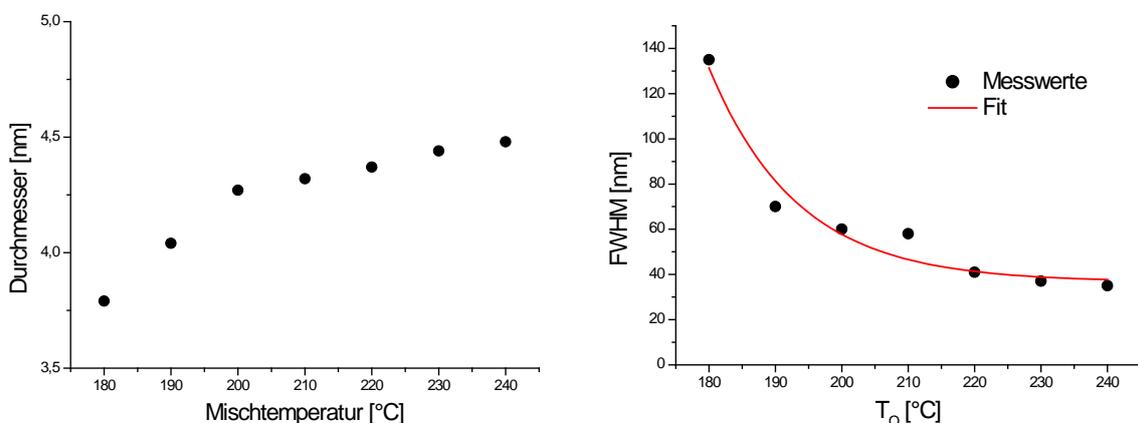


Abb. 94: Durchmesser und Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande in Abhängigkeit von der Mischtemperatur

Abbildung 94 zeigt deutlich den geringen Einfluss der Mischtemperatur auf den Durchmesser, vor allem ab 200 °C. Die Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande steigt mit fallender Mischtemperatur hingegen stark an.

Der Faktor Mischtemperatur beeinflusst vor allem die Größenverteilung, erkennbar in der Halbwertsbreite des Emissionssignals. Die Größe der Teilchen wird hingegen nur geringfügig beeinflusst. Unterhalb einer Temperatur von 180 °C findet keine Keimbildung mehr statt, es können keine Nanopartikel produziert werden. Der sinnvolle Bereich dieser Einflussgröße liegt daher zwischen 180 °C und 250 °C. Höhere Temperaturen sind aufgrund des Reaktors nicht möglich.

4.3.3.4 Variation der Wachstumstemperatur

Eine weitere Einflussgröße ist die Temperatur des Ofens, der dem Mischchip nachgeschaltet ist. Diese Temperatur entspricht der Wachstumstemperatur im Kolben. Im Gegensatz zum Kolben ist es bei diesem Flusssystem jedoch möglich, beide Temperaturen vollständig entkoppelt zu variieren. So findet im Kolben meist die erste Wachstumsphase noch eher bei Nukleationstemperatur statt, bis die Lösung oft erst nach längerer Zeit die endgültige Wachstumstemperatur erreicht hat. Dies ist sehr ungünstig, da wie bereits in Kapitel 4.3.3.2 gezeigt die größten Veränderungen des Durchmessers während der ersten Reaktionsminute ablaufen. In diesem Flusssystem lassen sich beide Temperaturen unabhängig und reproduzierbar einstellen.

Auch bei dieser Versuchsreihe wurde der Fluss bei 1.7 mL/min konstant gehalten. Die Ergebnisse entsprechen also einer zweiminütigen Reaktionszeit. Die Mischtemperatur wurde nach den Erkenntnissen aus Kapitel 4.3.3.3 auf 220 °C festgesetzt. Während der Untersuchung wurde die Ofentemperatur schrittweise von Raumtemperatur auf 220 °C erhöht. Folgende Spektren wurden erhalten:

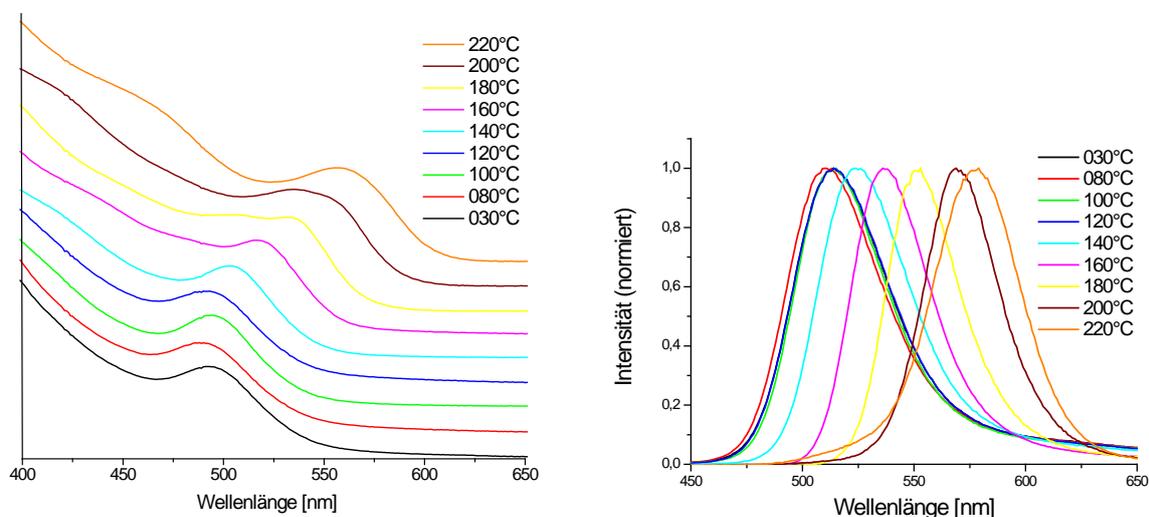


Abb. 95: Absorption und Emission in Abhängigkeit von der Ofentemperatur

Schon bei einer Wachstumstemperatur von 30 °C zeigen die Absorptions- und Emissionsspektren die für CdSe-Nanopartikel typischen Merkmale. Das erste Absorptionsmaximum liegt bei 495 nm, was einer Partikelgröße von 4.0 nm entspricht. Die Halbwertsbreite der Emission beträgt 50 nm. Erhöht man nun die Wachstumstemperatur, so bleibt zunächst eine Veränderung der Spektren aus. Bis 120 °C sind Absorptions- und Emissionsspektren quasi deckungsgleich. Offenbar läuft der Wachstumsprozess nicht bei diesen Temperaturen ab. Da

diese Partikel ein Emissionsmaximum im Bereich von 510 nm und somit einen Durchmesser von etwa 4.1 nm besitzen, findet bereits ein Wachstum in der Mischkammer beziehungsweise im Anschluss an die Mischkammer bis zur Abkühlung auf 120 °C statt. Um eine vollständige Trennung von Nukleation und Wachstum zu erhalten, wären daher höhere Flussraten und ein schnellerer Wärmeaustausch nach der Mischkammer nötig. Überschreitet man jedoch die 120 °C, so stellt sich die erwartete Verschiebung der Absorptions- und Emissionsmaxima zu größeren Wellenlängen hin ein. Der Wachstumsprozess hat begonnen. Steigert man die Temperatur des Ofens weiter, so beschleunigt sich dieser Prozess; die Größe der Teilchen erhöht sich. Bei einer Wachstumstemperatur von 220 °C besitzen die CdSe-Nanopartikel eine Größe von 5.1 nm, die Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande hat auf 42 nm abgenommen. Da bei konstanter Größenverteilung die Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande mit steigendem mittlerem Partikeldurchmesser zunimmt, deutet dieses Verhalten auf eine deutliche Abnahme der Größenverteilung hin.

Die folgende Abbildung verdeutlicht diesen Zusammenhang.

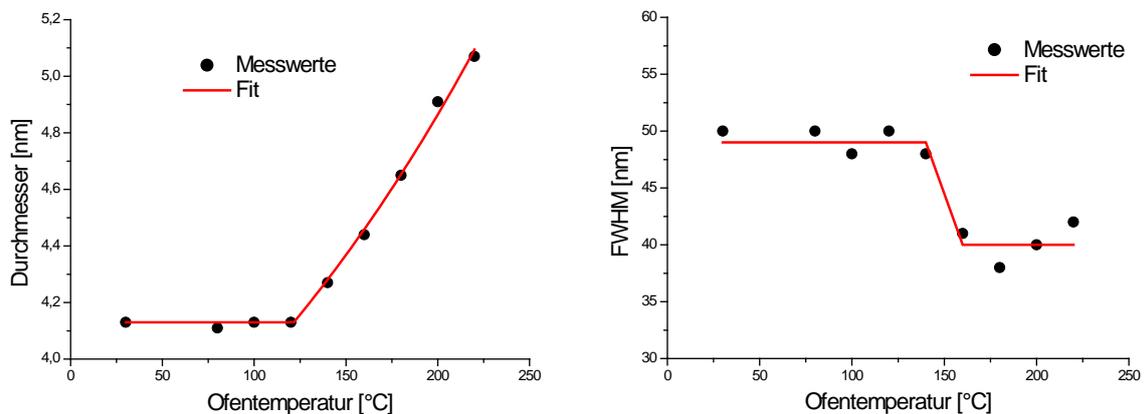


Abb. 96: Abhängigkeit des Teilchendurchmessers und der Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande von der Ofentemperatur

In Abbildung 96a ist noch einmal deutlich das Ausbleiben des Wachstumsprozesses bei Temperaturen bis 120 °C zu sehen. Bei höheren Temperaturen steigt die Teilchengröße schnell an. Außerdem fällt in Abbildung 96b auf, dass auch die Halbwertsbreite des Emissionssignals mit Einsetzen des Wachstumsprozesses schnell um 10 nm abnimmt und anschließend bei diesem Wert konstant bleibt. Der Wachstumsprozess führt offenbar zu einer Verengung der Größenverteilung. Dieser Effekt scheint hauptsächlich abhängig davon zu sein, ob Wachstum stattfindet oder nicht. Er ist weniger von der Stärke der Wachstumsphase abhängig.

Als sinnvoll ist daher für die Ofentemperatur ein Bereich von 140 - 240 °C anzunehmen. Unter 140 °C findet kein Wachstum mehr statt, Temperaturen über 240 °C werden durch den Reaktor limitiert.

4.3.3.5 Variation der Vorheizofentemperatur

Die erstmals in Reaktor 2 eingesetzten Vorheizöfen ermöglichen das Erhitzen der Precursorströme unmittelbar vor der Vermischung im Mischchip. Dieses soll evtl. auftretende Abweichungen der realen Mischtemperatur von der Mischchiptemperatur, die vor allem bei hohen Flussraten durch zu langsamen Wärmeübergang in die Lösung entstehen könnten, verhindern. Im Normalfall ist es sinnvoll, die Vorheiztemperatur identisch mit der Mischtemperatur zu wählen. In einigen Fällen sind die Precursorlösungen jedoch so instabil, dass sie ab bestimmten Temperaturen unter Bildung von Nebenprodukten zerfallen. In diesen Fällen darf die Vorheizofentemperatur diese kritische Temperatur nicht überschreiten. Daher soll im Folgenden geklärt werden, wie groß der Einfluss der Vorheizofentemperatur auf das Produkt am Beispiel von CdSe ist.

Bei einer Flussgeschwindigkeit von 1.0 mL/min, dies entspricht einer Reaktionszeit von 3 Minuten und 24 Sekunden und einer Verweilzeit von 106 Sekunden in den Vorheizöfen, einer Mischtemperatur von 250 °C und einer Ofentemperatur von 220 °C wurde die Temperatur beider Vorheizöfen von 50 °C schrittweise bis auf 275 °C erhöht. Folgende Spektren wurden erhalten:

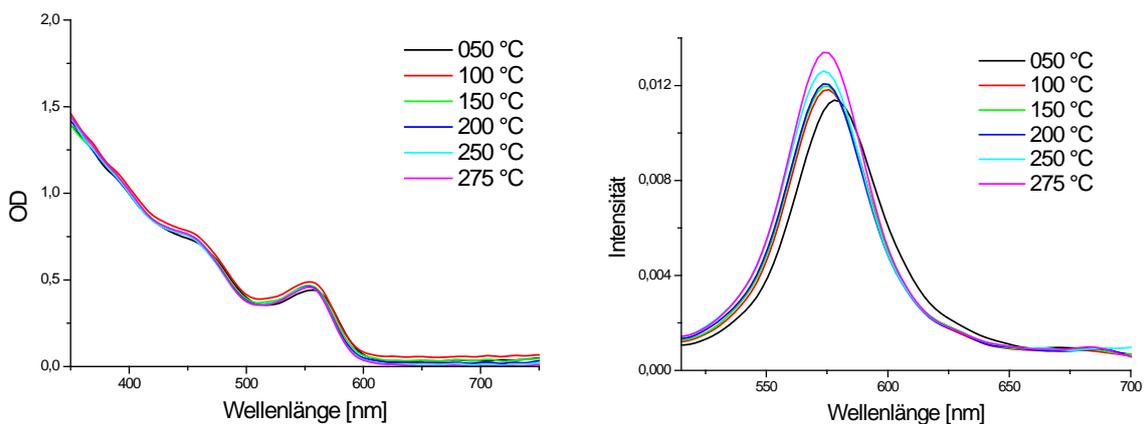


Abb. 97: Absorption und Emission der CdSe-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Vorheizofentemperatur

Weder Absorption noch Emission in Abbildung 97 sind normiert. Vor allem die Absorptionsspektren unterscheiden sich kaum. Die Maxima aller Spektren liegen bei etwa 555 nm, was einer Teilchengröße von 4.7 nm entspricht. Nur das Absorptionsspektrum für die niedrigste Vorheiztemperatur von 50 °C ist um 2 nm zu höheren Wellenlängen verschoben, die Nanopartikelchen sind in diesem Fall rechnerisch 0.03 nm größer. Evtl. haben hier die Lösungen beim Mischen nicht ganz die eingestellte Temperatur von 250 °C erreicht, wodurch weniger Nukleationskeime gebildet worden sein könnten. Die exakten Größen und Halbwertsbreiten der Fluoreszenzbanden sind in Abbildung 98 gegen die Vorheiztemperatur aufgetragen.

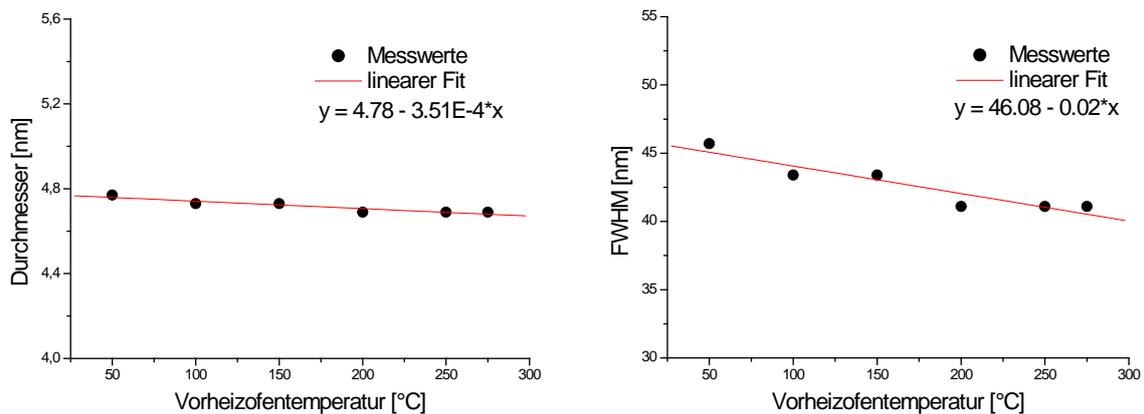


Abb. 98: Größe und Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande in Abhängigkeit von der Vorheiztemperatur

Wie in Abbildung 98 zu erkennen, nehmen sowohl Teilchendurchmesser als auch Halbwertsbreite der Emission mit steigender Vorheiztemperatur ab. Dieser Effekt ist jedoch bei der Größe nur extrem schwach ausgeprägt, wie man an der Steigung des linearen Fits von $-3.51 \cdot 10^{-4}$ nm/°C erkennen kann. Die Abnahme der Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande ist etwas stärker ausgeprägt, die Steigung des linearen Fits von 0.02 nm/°C deutet jedoch immer noch auf einen schwachen Effekt hin.

Die Schwankung der Intensität der Absorption erscheint willkürlich und weniger durch die Vorheiztemperatur beeinflusst. Das Absorptionsmaximum schwankt zwischen einer optischen Dichte von 0.45 und 0.48.

Auch bei der Emission sind nur geringe Unterschiede zu finden. Die größte Abweichung zeigt auch hier die Probe mit der geringsten Vorheiztemperatur. Hier weicht das Maximum um 4 nm von den restlichen Messungen ab, die alle um 574 nm liegen. Obwohl die Lage der Emission von 100 °C bis 275 °C sich nicht mehr verändert, so scheint doch die Intensität der Emission gering mit der Vorheiztemperatur zuzunehmen. Dieser Effekt ist in Abbildung 99 gezeigt.

Ergebnisse und Auswertung

Die Werte für die Emissionsintensitäten wurden durch Integration der Emissionsspektren und anschließende Normierung – der höchste Wert wurde beliebig auf 100 gesetzt – gewonnen.

Man erkennt deutlich, dass die Emissionsintensität mit steigender Vorheizofentemperatur zunimmt. Diese Zunahme ist vor allem im Bereich von 200 bis 275 °C ausgeprägt. Hier nimmt die Emissionsstärke um etwa 8% zu. Ein exponentieller Zuwachs stellt den Verlauf der Kurve recht gut dar.

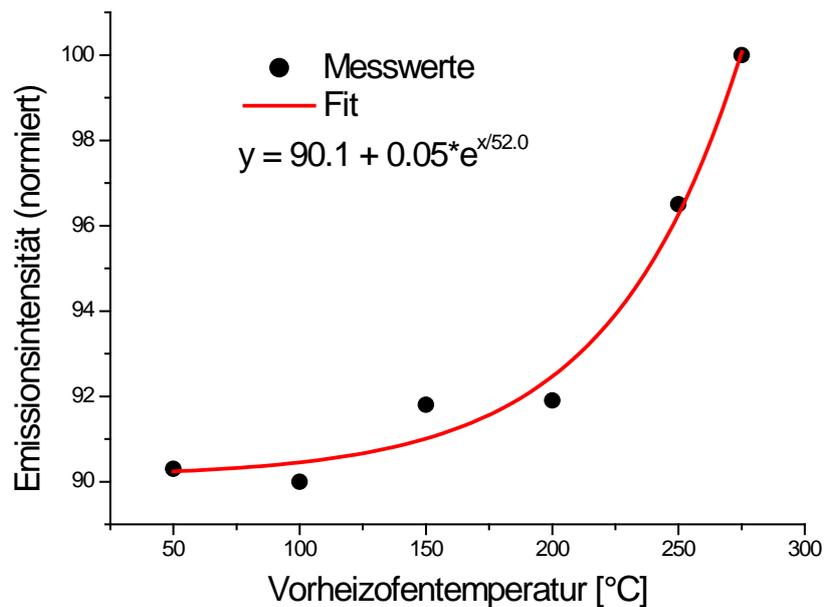


Abb. 99: Abhängigkeit der Emissionsintensität von der Vorheiztemperatur

Vielleicht verbessert sich durch höhere Vorheiztemperaturen und dadurch geringfügig höhere Mischtemperaturen die Kristallinität der Teilchen und sorgt so für eine höhere Quantenausbeute.

Insgesamt lässt sich sagen, dass die Vorheizofentemperatur fast keinen Einfluss auf Größe und Größenverteilung der Nanopartikel besitzt, so dass man, falls es die Precursorlösungen erfordern, auch eine niedrigere Vorheiztemperatur wählen kann. Bei der Produktion von CdSe-Nanopartikel fällt jedoch auf, dass hohe Vorheiztemperaturen die Quantenausbeute um bis zu 10% erhöhen können.

4.3.3.6 Variation des Cd/Se-Verhältnisses

Ein Vorteil der kontinuierlichen Synthese ist die Möglichkeit, das Konzentrationsverhältnis der Komponenten in der Reaktionslösung ändern zu können, ohne den Betrieb dazu abbrechen zu müssen. Dies kann durch unterschiedliche Flussgeschwindigkeiten der Pumpen erreicht werden. Im Folgenden soll so der Einfluss des Cadmium zu Selen Verhältnisses untersucht werden.

Da bereits aus den batch-Vorversuchen bekannt ist, dass Selenüberschüsse nötig sind, um qualitativ hochwertige Nanopartikel zu erzeugen, wurde die Selenlösung fünfmal konzentrierter angesetzt als die Cadmiumlösung. Bei einer identischen Flusseinstellung beider Pumpen, wie in allen bisherigen Versuchsreihen, beträgt das Cd/Se Verhältnis daher 1/5. In dieser Versuchsreihe soll das Verhältnis zwischen 1/1.25 und 1/20 variiert werden, während alle anderen Einflussgrößen konstant gehalten werden. Die Mischkammertemperatur beträgt 220 °C, um eine gute Größenverteilung zu gewährleisten, der Ofen hat eine Temperatur von 150 °C, um Wachstum, aber keine zweite Nukleation zu ermöglichen, und der Gesamtfluss beträgt erneute 1.7 mL/min, um einen großen Einfluss der Verweilzeitverteilung zu verhindern.

Folgende Spektren wurden erhalten:

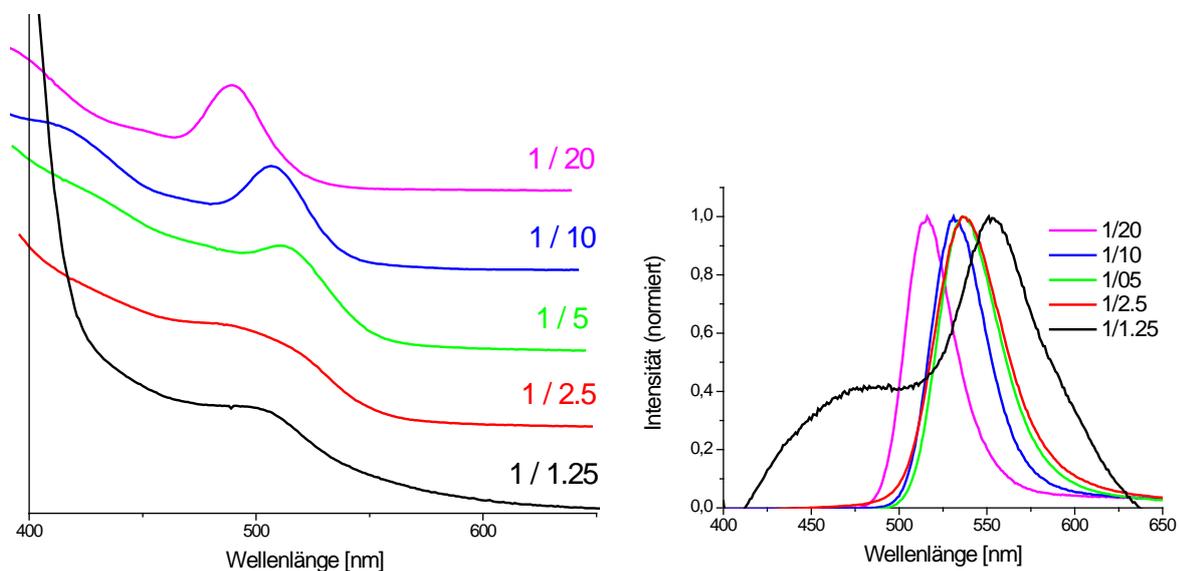


Abb. 100: Absorptions- und Emissionsspektren in Abhängigkeit des Cd/Se Mischverhältnisses

Deutlich ist zu erkennen, dass das Absorptionsmaximum mit steigendem Selenüberschuss sich zu kürzeren Wellenlängen hin verschiebt, der Durchmesser der Teilchen nimmt also ab. Gleichzeitig nimmt die Ausprägung des Absorptionsmaximums deutlich zu, die Größenverteilung wird bei hohen Selenüberschüssen enger. Beide Tendenzen lassen sich auch in den

Ergebnisse und Auswertung

Emissionsspektren wieder finden. Befindet sich das Maximum bei einem Verhältnis von 1/1.25 noch bei 551 nm, so verschiebt sich das Maximum bei einem 20 fachen Selenüberschuss auf 516 nm. Gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande von 64 nm auf 33 nm ab. Auch die große Schulter im Emissionsspektrum zu kleinen Wellenlängen hin verschwindet bereits bei 1/2.5 völlig.

Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 101 gezeigt:

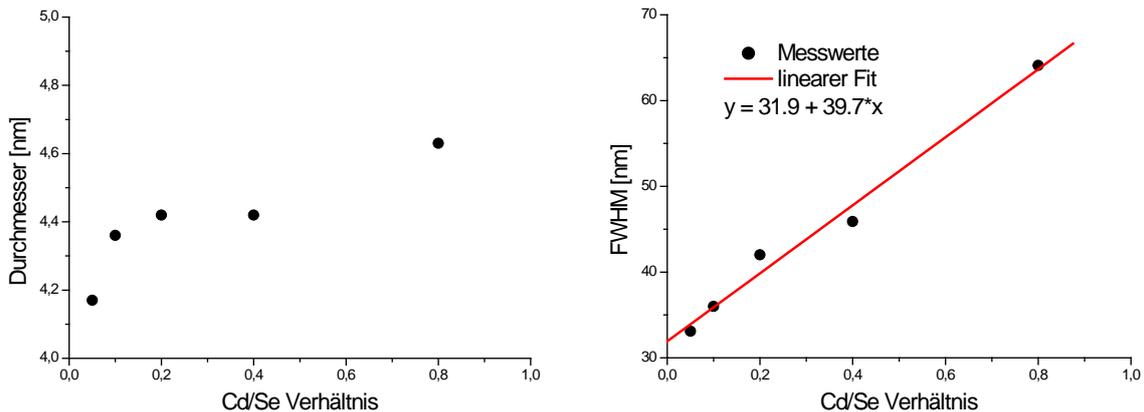


Abb. 101: Größe und Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande in Abhängigkeit vom Cd/Se Verhältnis

Gut ist die große Abhängigkeit der Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande vom Selenüberschuss in Abbildung 101b zu sehen. Auch die Steigung des linearen Fits von fast 4 nm Halbwertsbreitenveränderung pro 0.1 Verhältnisänderung unterstreicht diesen Eindruck. Im Bereich um den Standardwert von 0.2 ändert sich die Größe der Partikel jedoch kaum. Lediglich bei extrem hohen Selenüberschüssen bzw. sehr geringen ist ein Einfluss auf die Größe zu erkennen.

Das Cd/Se Verhältnis besitzt vor allem Einfluss auf die Größenverteilung der Partikel. Rein maschinell sind Verhältnisse zwischen 1 und 1/20 gut einstellbar. Für die Produktion von qualitativ hochwertigen CdSe-Nanopartikeln sind jedoch nur Verhältnisse mit mindestens 2.5-fachem Selenüberschuss interessant.

4.3.3.7 Variation des Lösungsmittelanteils

Als weiterer Einflussfaktor wurde die Menge an zugegebenem Lösungsmittel, in diesem Fall Squalen, untersucht. Eine große Menge an Lösungsmittel verringert die Materialkosten pro

CdSe Nanopartikel

erzeugtem mL Lösung. Dies ist interessant, solange sich der Reaktor noch im Forschungsstadium befindet und nicht zur Produktion möglichst großer Mengen Nanopartikeln herangezogen werden soll. Doch auch für diesen Zweck ist die Kenntnis des Lösungsmiteleinflusses wichtig, hierfür steht jedoch die Erhöhung der Precursorkonzentrationen im Vordergrund, um die Leistung des Reaktors ohne weiteres „Upscaling“ zu erhöhen.

Zu diesem Zweck wurden alle anderen Einflussfaktoren konstant gehalten und lediglich das Verhältnis von Precursorlösung zu reinem Lösungsmittel an beiden Pumpen gleich variiert. Hierbei wurden folgende Spektren erhalten:

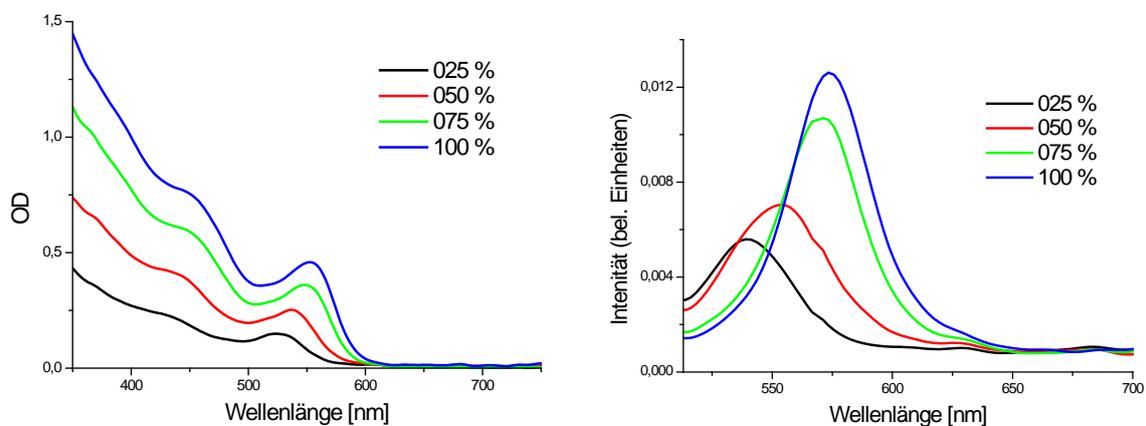


Abb. 102: Absorptions- und Emissionsspektren der CdSe-Nanopartikel bei verschiedenen Precursorkonzentrationen

Hierbei fällt zuerst der erwartete Abfall der Absorptions- und Emissionsintensitäten mit zunehmender Verdünnung auf. Zusätzlich verschieben sich Absorptions- und Emissionsmaxima jedoch mit zunehmender Verdünnung auch zu geringeren Wellenlängen, die Größe der Partikel nimmt also ab. Die Halbwertsbreite der Emission nimmt dabei zusätzlich zu. Der Verlust an Monodispersität ist auch in der Abnahme der Ausprägung der Absorptionsmaxima zu erkennen. Abbildung 103 verdeutlicht diese Veränderungen.

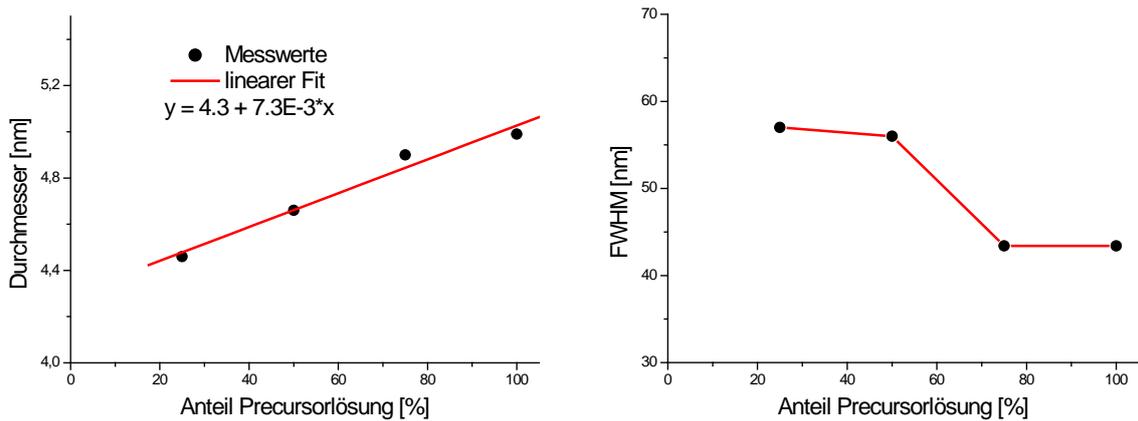


Abb. 103: Partikeldurchmesser und Halbwertsbreite der Emission in Abhängig von der Verdünnung

Die Steigung des linearen Fits in Abbildung 103a von 0.007 nm/% bestätigt, dass der Effekt einer Größenabnahme durch Verdünnung nur schwach ausgeprägt ist. In Abbildung 103b ist zu sehen, dass die Größenverteilung geringer bei hoher Produktkonzentration ist. Die Precursurlösungen sollten daher auch für den Forschungsbetrieb nicht zu verdünnt gewählt werden. Dieser Effekt ist hingegen günstig für den Produktionsbetrieb, da offenbar hohe Produktkonzentrationen nicht die Qualität der Nanopartikel beeinträchtigen.

4.3.3.8 Reproduzierbarkeit

Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurde die Produktion von CdSe-Partikeln mit identischen Einstellungen mehrfach wiederholt. Diese Wiederholungen fanden dazu nicht aufeinander folgend statt. Die drei Versuche wurden an insgesamt drei Tagen durchgeführt. Auch die Einstellungen vor den Wiederholungsexperimenten unterschieden sich stark. So wurde zwischen Experiment 2 und 3 auch eine andere Sorte Nanopartikel – es waren NiPt-Nanopartikel – hergestellt.

Abbildung 104 zeigt die in-situ gemessenen optischen Eigenschaften der Partikel in einem Diagramm dargestellt.

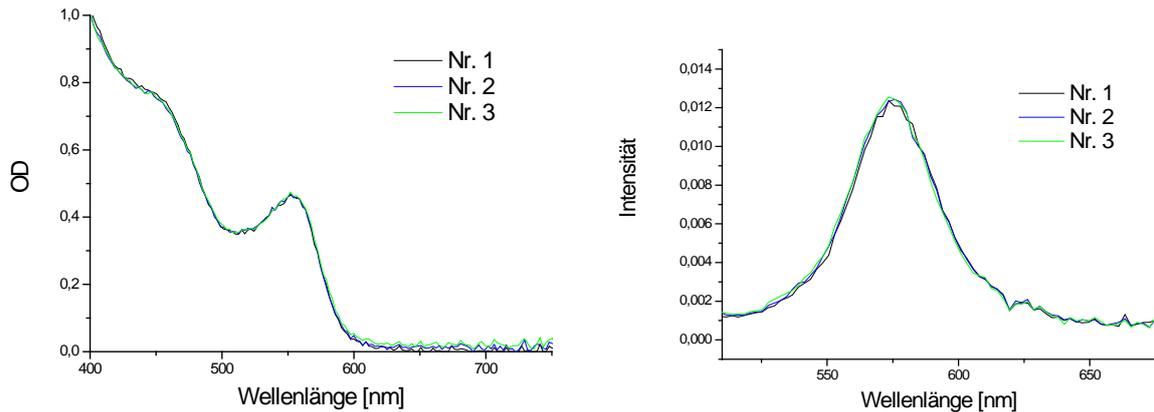


Abb. 104: Absorptions- und Emissionsgraphen der CdSe-Wiederholungsexperimente

Wie in Abbildung 104 leicht zu erkennen, ähneln sich die Absorptions- und Emissionsgraphen der Proben sehr. Diese wurden für diese Auftragung weder normiert noch geglättet. Auch der Austausch des Experimentators bei Reaktion 3 hat bei dieser Synthesform keinen erkennbaren Einfluss auf das Produkt. Dieses ist ein wesentlicher Vorteil der kontinuierlichen Synthese gegenüber der weit verbreiteten batch-Synthese.

4.3.3.9 Untersuchung der Einflussgrößen durch „factorial design“

Um nähere Informationen über Wirkung der Einflussgrößen auf das Produkt und über Wechselwirkungen der Einflussgrößen untereinander zu erhalten, wurde als nächster Schritt das „factorial design“, eine spezielle Unterart des „experimental design“, angewandt. Diese Art dient besonders dazu, die Einflussfaktoren zu untersuchen.

Hierfür wurden zuerst folgende vier Einflussfaktoren identifiziert: die Flussrate, die Mischchiptemperatur, die Wachstumsofentemperatur, der Schlauchdurchmesser und das Cd/Se-Verhältnis. Im nächsten Schritt ist es notwendig, eine sinnvolle Variationsbreite der Einflussfaktoren anzugeben. Hierzu wurden die Erkenntnisse aus den in 4.3.3.2 bis 4.3.3.7 beschriebenen Vorversuchen angewandt. Für die Flussrate wurde 0.1 mL/min und 3 mL/min als Grenzwerte festgelegt, was einer Reaktionszeit zwischen 30 Sekunden und 15 Minuten entspricht. Die Mischchiptemperatur wurde zwischen 190 °C und 240 °C variiert, so dass ein Einsetzen der Nukleation gesichert ist. Die Wachstumstemperatur wiederum wurde zwischen 150 °C und 220 °C verändert, da in diesem Temperaturbereich das Partikelwachstum mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten abläuft. Der Schlauchdurchmesser wurde zwischen

Ergebnisse und Auswertung

0.75 mm und 2.0 mm gewählt, da beide Durchmesser in Reaktor 1 bzw. Reaktor 2 bereits Anwendung gefunden hatten. Das Cd/Se-Verhältnis wurde zwischen 0.05 und 0.5 eingestellt, um die Produktion von CdSe-Nanopartikeln mit schmaler Größenverteilung zu ermöglichen. Für die Berechnungen werden die Einflussfaktoren in so genannte kodierte Variablen umgerechnet. Die Flussrate beispielsweise besitzt als Variable U1 und somit als kodierte Variable X1. $X1 = -1$ bedeutet daher eine Flussrate von 0.1 mL/min, $X1 = +1$ eine Flussrate von 3 mL/min. Tabelle 2 stellt noch einmal alle zu untersuchenden Einflussgrößen mit deren Variationsbreite dar.

Tab. 2: Faktoren und Variationsbreiten für „factorial design“

Variable	kod. Variable	Faktor	Einheit	Level -1	Level +1
U1	X1	Flussrate	mL/min	0.1	3
U2	X2	T° Mischchip	°C	190	240
U3	X3	T° Ofen	°C	150	220
U4	X4	Ø _{Schlauch}	mm	2.0	0.75
U5	X5	Cd/Se	mol/mol	0,05	0,5

Diese fünf Faktoren bedingen nach den Grundlagen für „factorial design“ $2^5 = 32$ Experimente. In den meisten Fällen genügt es jedoch, das so genannte „fractional factorial design“ durchzuführen. Diese reduzierte Methode vernachlässigt alle Wechselwirkungen, die zwischen drei und mehr Einflussfaktoren wirken. Da diese Wechselwirkungen in der Regel sehr klein sind, wird die Untersuchung dadurch nur geringfügig ungenauer, die durchzuführende Zahl der Experimente verringert sich allerdings auf $2^4 = 16$. Da auch die Reproduzierbarkeit untersucht werden soll, addieren sich noch einmal 2 Experimente, eines mit kleinem und eines mit großem Schlauchdurchmesser, hinzu, woraus eine Gesamtzahl von 18 Experimenten resultiert. Diese sind in Tabelle 3 dargestellt.

Als Antworten des Systems wurden primär die optischen Eigenschaften der CdSe-Nanopartikel in-situ vermessen. Hieraus wurden Größe und Größenverteilung berechnet und zur weiteren Auswertung herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich nun die so genannten Koeffizienten b_i , die den Einfluss des jeweiligen Faktors auf die Antwort des Systems wieder spiegeln, berechnen. Die Nummerierung der Koeffizienten entspricht dabei der Nummerierung der Faktoren. b_i sind daher die Koeffizienten der Hauptfaktoren (z. B. b_1 der Flussrate), b_{ij} sind Wechselwirkungen zwischen zwei Faktoren, b_{ijk} zwischen drei, b_{ijkl} zwischen vier und b_{ijklm} zwischen allen fünf. Da „fractional factorial design“ angewandt wurde, können alle Wechselwirkungen zwischen drei und mehr Faktoren vernachlässigt werden, d. h. b_{ijk} , b_{ijkl} und b_{ijklm} sind alle gleich null.

Um die Koeffizienten zu berechnen, wurden die experimentell gefundenen Ergebnisse mit dem Computerprogramm NEMROD[®] ausgewertet.^[94] Das so erhaltene Regressionsmodell wurde anschließend mit Hilfe der „Analysis of Variation“ (ANOVA) Methode weiter verfeinert. Dies wurde sowohl für den Teilchendurchmesser als auch für die Größenverteilung durchgeführt.

Ergebnisse und Auswertung

Tab. 3: durch „factorial design“ geplante Experimente

Versuchs- Nummer	Gesamt- Flussrate	Mischchip- Temperatur	Ofen- Temperatur	Schlauch- Durchmesser	Cd/Se- Verhältnis
	mL/min]	°C	°C	mm	mol/mol
1	0.1	190	150	2.0	0.5
2	3	190	150	2.0	0.05
3	0.1	240	150	2.0	0.05
4	3	240	150	2.0	0.5
5	0.1	190	220	2.0	0.05
6	3	190	220	2.0	0.5
2b	3	190	150	2.0	0.05
7	0.1	240	220	2.0	0.5
8	3	240	220	2.0	0.05
9	0.1	190	150	0.75	0.05
10	3	190	150	0.75	0.5
11	0.1	240	150	0.75	0.5
12	3	240	150	0.75	0.05
13	0.1	190	220	0.75	0.5
11b	0.1	240	150	0.75	0.5
14	3	190	220	0.75	0.05
15	0.1	240	220	0.75	0.05
16	3	240	220	0.75	0.5

Tab. 4: Ergebnisse der durch „fractional factorial design“ ermittelten Experimente

Nr.	d_{mittel} [nm]	Δd [nm]	Nr.	d_{mittel} [nm]	Δd [nm]
1	4.45	0.80	9	4.63	0.54
2	3.75	0.40	10	3.61	3.25
2b	3.83	0.45	11	5.33	0.88
3	4.62	0.55	11b	5.39	0.88
4	3.63	1.81	12	3.91	0.44
5	4.93	0.78	13	5.45	1.72
6	4.49	0.70	14	4.57	0.62
7	6.06	0.99	15	4.93	0.54
8	4.36	0.48	16	5.14	0.66

4.3.3.9.1 Auswertung der Einflüsse auf den Teilchendurchmesser

Das für den Teilchendurchmesser berechnete Regressionsmodell besitzt eine Signifikanz von 0.45. Dies bedeutet, dass die mit Hilfe dieses Modells getroffenen Berechnungen zu 0.45% fehlerbehaftet sind. Dieser Wert ist zum einen ein Maß für die Güte des Regressionsmodells, zum anderen beschreibt er auch die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Da dieser Wert sehr gering ist, beschreibt das Modell die gemessenen Daten sehr gut und auch die Reproduzierbarkeit der Teilchengrößen durch den Reaktor ist hoch.

Abbildung 105 zeigt eine graphische Darstellung der mit Hilfe dieses Modells erhaltenen Werte für die Koeffizienten.

Die Größe der Koeffizienten ist hierbei ein Maß für die Größe des Einflusses des Faktors auf den Durchmesser der Teilchen. Ein positiver Wert der Koeffizienten bedeutet, dass der als Level +1 gesetzte Wert einen größeren Teilchendurchmesser produziert als der Level -1. Ein negativer Koeffizient bedeutet das Gegenteil. Alle Koeffizienten, ob positiv oder negativ, außerhalb der unterbrochenen Linie in Abbildung 105, die sich aus dem ermittelten Fehler

Ergebnisse und Auswertung

ergibt, müssen als signifikant berücksichtigt werden, lediglich die blau dargestellten Koeffizienten können auf Grund ihrer geringen Größe vernachlässigt werden.

Tab. 5: Bedeutung der Koeffizienten

Koeffizienten	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
Parameter	Flussrate	T° Mischchip	T° Ofen	Ø _{Schlauch}	Cd/Se

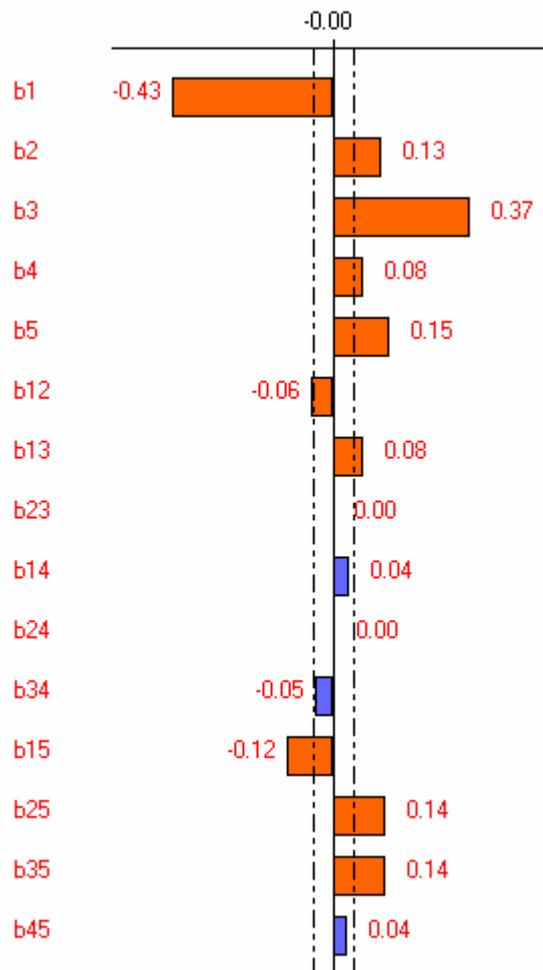


Abb. 105: Darstellungen der Koeffizienten

Betrachtet man die Koeffizienten der Haupteinflussfaktoren b_i , so fällt auf, dass alle Koeffizienten signifikant sind. Dies bedeutet, dass die Wahl der Einflussfaktoren korrekt war, da alle den Teilchendurchmesser nachhaltig beeinflussen. Den größten Einfluss besitzt die Flussrate (b_1) mit einem Wert von -0.43. Das negative Vorzeichen des Koeffizienten bedeutet dabei, dass eine niedrige Flussrate größere Teilchendurchmesser verursacht. Ebenfalls sehr einflussreich auf die Teilchengröße ist die Wachstumsofentemperatur (b_3) mit einem nur

unwesentlich kleineren Wert von 0.37. Das positive Vorzeichen bedeutet hier, dass hohe Wachstumsofentemperaturen für größere CdSe-Nanopartikel sorgen. Einen deutlich geringeren Einfluss besitzen Mischchiptemperatur (b_2) mit 0.13 und Cd/Se-Verhältnis (b_5) mit 0.15. Größere Partikel werden hierbei mit höheren Mischtemperaturen und geringeren Selenüberschüssen erzeugt. Der Einfluss des Schlauchdurchmessers (b_4) ist hingegen mit einem Wert von 0.08 beinahe vernachlässigbar. Die Tatsache, dass Schläuche mit kleineren Durchmessern geringfügig größere Partikel produzieren lässt sich mit Hilfe der in Kapitel 4.2 gezeigten Verweilzeitverteilungen erklären. Da bei einem großen Durchmesser eher laminarer Strömungscharakter gemessen wurde, führt die große Zahl der zu früh den Reaktor verlassenden Fluidelementen zu einer größeren Zahl an kleineren Partikeln, dies könnte den mittleren Teilchendurchmesser absenken.

Betrachtet man nun die Koeffizienten der Wechselwirkungen, so stellt man fest, dass alle Wechselwirkungen, an denen der Schlauchdurchmesser beteiligt ist (b_{i4}), vernachlässigbar sind. Selbst die beiden einzeln einflussreichsten Faktoren Flussrate und Ofentemperatur wechselwirken kaum ($b_{13} = 0.08$). Diese Wechselwirkung bildet zusammen mit b_{12} die zweite und weniger bedeutende Gruppe der Wechselwirkungen. Die erste und somit entscheidende Gruppe beinhaltet mit b_{15} , b_{25} und b_{35} ausschließlich Wechselwirkungen mit dem Cd/Se Verhältnis. Um nähere Informationen über die Auswirkungen dieser Wechselwirkungen zu erhalten, müssen die drei Koeffizienten der ersten Gruppe näher untersucht werden.

Für die Wechselwirkung zwischen Flussrate und Cd/Se-Verhältnis (b_{15}) ergibt sich das in Abbildung 106 gezeigte Schema. Hierbei entsprechen die Beschriftungen außerhalb des grünen Bereichs den Einstellungen der Parameter, die Zahlen innerhalb des grünen Bereichs den dann zu erwartenden mittleren Durchmesser der Nanopartikel in nm.

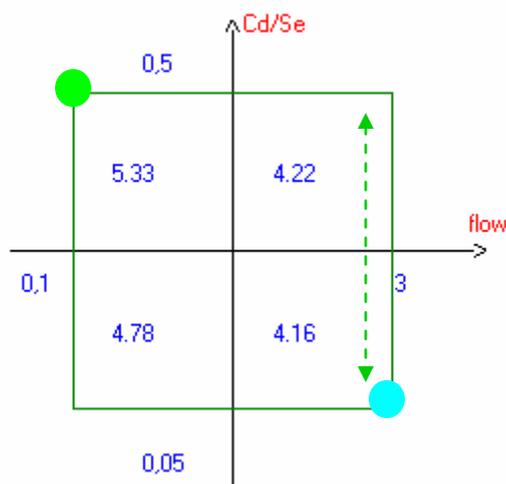


Abb. 106: Interaktionsdiagramm von b_{15}

Ergebnisse und Auswertung

Der grüne Punkt symbolisiert hier die beste Einstellung für große Partikel, während die Einstellung mit dem blauen Punkt kleinere Partikel synthetisiert. Der grüne Pfeil bedeutet die Austauschbarkeit dieser beiden Einstellungen, da die erhaltenen Nanopartikelgrößen nur minimal voneinander abweichen. Gerade an der Austauschbarkeit beider Einstellungen mit schneller Flussrate ist zu erkennen, dass sie den größeren Einfluss auf die Partikelgröße besitzt. Befindet man sich jedoch bei niedrigen Flussraten, so werden auch die Auswirkungen des Cd/Se-Verhältnisses deutlich. Offenbar benötigt dieser Faktor eine längere Reaktionszeit, um seinen Einfluss zu entwickeln.

Für große Partikel sind daher geringe Flussraten und geringe Selenüberschüsse, für kleine Partikel dagegen hohe Flussraten und hohe Selenüberschüsse zu bevorzugen.

Für die Wechselwirkung zwischen Mischchiptemperatur und Cd/Se-Verhältnis (b_{25}) ergibt sich:

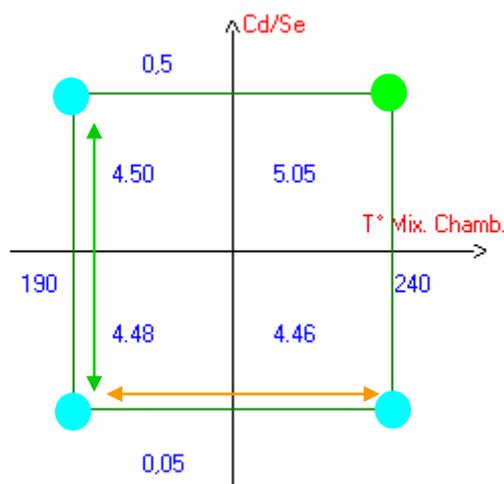


Abb. 107: Interaktionsdiagramm von b_{25}

Drei der vier möglichen Kombinationen im Interaktionsdiagramm von b_{25} begünstigen die Bildung kleiner CdSe-Nanopartikel. Geht man von einer geringen Mischkammertemperatur und einem geringen Cd/Se-Verhältnis aus, so bewirkt weder die alleinige Erhöhung der Mischchiptemperatur noch die alleinige Erhöhung des Cd/Se-Verhältnisses eine signifikante Veränderung der Teilchengröße. Die berechneten Größen unterscheiden sich lediglich um 0,04 nm. Erhöht man jedoch das Cd/Se-Mischungsverhältnis und die Mischtemperatur, so steigt die Größe der Partikel merklich an. Offenbar benötigt das Cd/Se-Verhältnis nicht nur wie zuvor gesehen lange Reaktionszeiten, sondern auch hohe Mischtemperaturen, um seine Wirkung auf den Teilchendurchmesser zu entfalten.

Große Partikel benötigen daher geringe Selenüberschüsse und hohe Mischtemperaturen, während kleine Partikel bei allen anderen Kombinationen dieser zwei Faktoren entstehen.

Für die Wechselwirkung zwischen Ofentemperatur und Cd/Se-Verhältnis (b_{35}) ergibt sich:

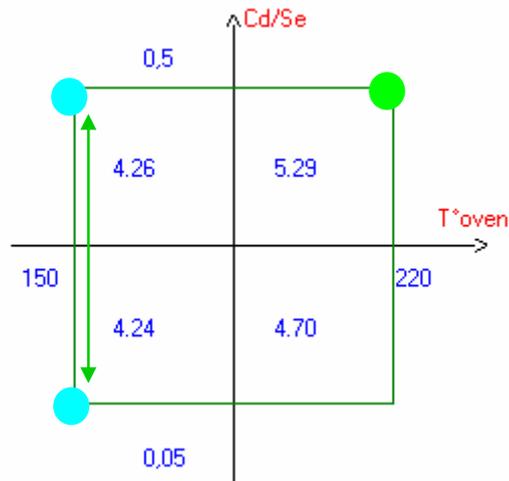


Abb. 108: Interaktionsdiagramm von b_{35}

Auch hier scheint der Effekt der Ofentemperatur den des Cd/Se-Verhältnisses zu überwiegen. So übt eine Variation des Mischungsverhältnisses der Precursor bei geringer Ofentemperatur keinen Einfluss auf die erhaltene Teilchengröße aus. Erhöht man jedoch die Wachstumstemperatur, so steigt in jedem Fall der mittlere Teilchendurchmesser an. Bei hohen Ofentemperaturen zeigt dann auch das Mischungsverhältnis seinen Einfluss. Erneut begünstigt ein geringer Selenüberschuss unter diesen Bedingungen die Bildung großer Partikel.

Zur Produktion großer Partikel benötigt man daher hohe Ofentemperaturen und geringe Selenüberschüsse, kleine Partikel bilden sich stets bei geringen Wachstumstemperaturen.

Ergebnisse und Auswertung

Vergleicht man nun die Interaktionen der Klasse 2 mit den Ergebnissen aus Klasse 1, so folgt für die Wechselwirkung der Flussrate mit der Ofentemperatur (b_{13}):

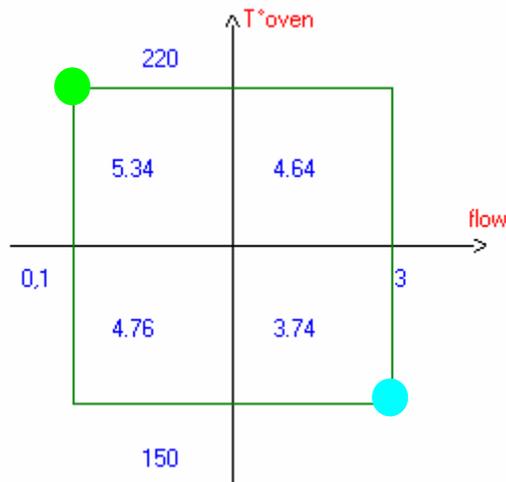


Abb. 109: Interaktionsdiagramm von b_{13}

Auch hier zeigen sich eine geringe Flussrate und eine hohe Ofentemperatur als günstig zur Produktion von Partikeln mit größerem Durchmesser, während hohe Flussraten und geringere Ofentemperaturen Teilchen mit kleinerem Durchmesser erzeugen. Beide Bedingungen entsprechen den aus b_{15} und b_{35} gezogenen Schlussfolgerungen.

Für die Wechselwirkung der Flussrate mit der Mischchiptemperatur (b_{12}) folgt:

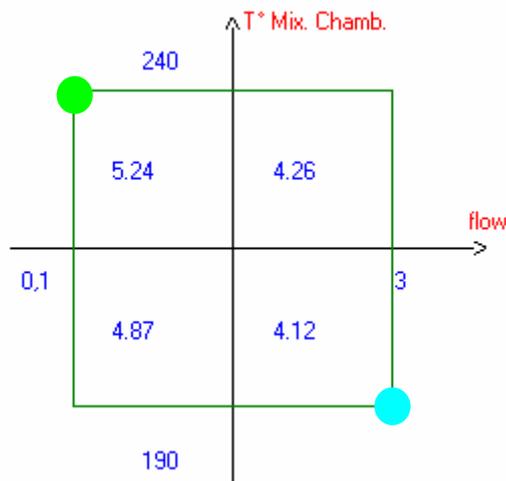


Abb. 110: Interaktionsdiagramm von b_{12}

Auch hier lässt sich wieder der große Einfluss der Flussrate erkennen. Der Einfluss der Mischchiptemperatur ist zwar weniger stark ausgeprägt, entspricht aber dem in b_{25} gefunde-

nen Bild, das hohe Mischtemperaturen große, niedrige Mischtemperaturen hingegen kleine Partikel erzeugen.

Somit ergeben sich aus Analyse der Haupteinflussfaktoren und der Wechselwirkungen folgende Einstellungen:

Tab. 6: Ergebnis der Untersuchung in kodierten Variablen

	X1	X2	X3	X4	X5
große Partikel	-1	+1	+1	+(±)1	+1
kleine Partikel	+1	-1	-1	-(±)1	±1

Große Partikel benötigen also langsame Flussraten, hohe Mischtemperaturen, hohe Wachstumstemperaturen, geringe Schlauchdurchmesser (fast vernachlässigbar) und geringe Selenüberschüsse, während kleine Partikel hohe Flussraten, geringe Mischtemperaturen, geringe Wachstumstemperaturen und große Schlauchdurchmesser (fast vernachlässigbar) benötigen. Das Cd/Se-Verhältnis spielt hierbei kaum mehr eine Rolle.

4.3.3.9.2 Auswertung der Einflüsse auf die Größenverteilung

Identische Kalkulationen wurden auch für die Größenverteilung durchgeführt. Das mit Hilfe der NEMROD[®] Software ermittelte Regressionsmodell besitzt in diesem Fall eine Signifikanz von 0.11 und übertrifft damit sogar noch die Genauigkeit des Modells zur Größenberechnung. Auch hier zeigt sich wieder die exzellente Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch den Reaktor.

Durch Anwendung der ANOVA-Methode wurden die in Abbildung 111 graphisch dargestellten Koeffizienten ermittelt. Die Nummerierung entspricht hierbei der Zuordnung der Einflussgrößen bei der Auswertung der Einflussfaktoren auf die Größe.

Ergebnisse und Auswertung

Tab. 7: Bedeutung der Koeffizienten

Koeffizienten	b ₁	b ₂	b ₃	b ₄	b ₅
Parameter	Flussrate	T° Mischchip	T° Ofen	Ø _{Schlauch}	Cd/Se

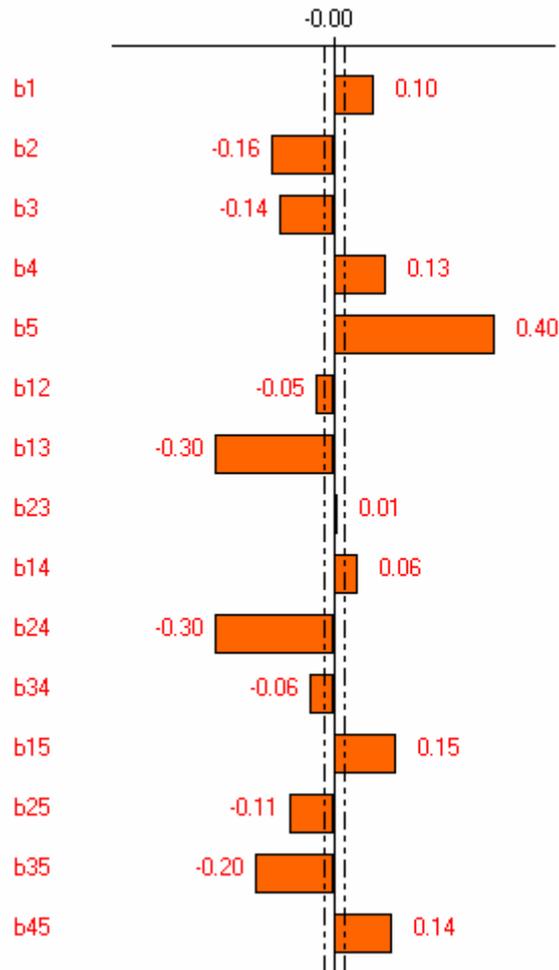


Abb. 111: Darstellung der Koeffizienten

Auch hier liegt kein Koeffizient einer Haupteinflussgröße (b_i) unterhalb der Signifikanzschwelle (unterbrochene Linie in Abbildung 111). Alle Faktoren besitzen also sowohl Einfluss auf die Größe als auch auf die Größenverteilung des Produktes. Auch hier ist der Betrag des Koeffizienten ein Maß für die Größe des Einflusses und das Vorzeichen ein Maß für die Richtung.

Für die Größenverteilung zeigt sich im Gegensatz zur Größe hauptsächlich ein Faktor als maßgeblich einflussnehmend. Der Wert des Koeffizient des Cd/Se-Verhältnisses b_5 liegt mit 0.4 deutlich über allen anderen Koeffizienten. Das Konzentrationsverhältnis ist daher die Haupteinflussgröße für die Größenverteilung. Die Haupteinflussfaktoren für die Teilchengröße, Flussrate (b_1) und Wachstumstemperatur (b_3), sind diesmal mit 0.1 und -0.14 weit weniger

stark ausgeprägt. Die Nukleationstemperatur (b_2) ist der zweit einflussreichste Faktor, mit -0.16 jedoch weit hinter dem Konzentrationsverhältnis. Im Gegensatz zur Größe beeinflusst der Schlauchdurchmesser (b_4) die Größenverteilung mit einem Koeffizienten von 0.13 merklich. Auch dieser Faktor muss berücksichtigt werden.

Bei den Wechselwirkungen besitzt lediglich b_{23} , also die Wechselwirkung zwischen den beiden Temperaturen, keine Auswirkung. Dies kann als Anzeichen dafür gesehen werden, wie gut die separate Regelung der Nukleations- und Wachstumstemperatur im Flusssystem funktioniert, da im batch-Betrieb aufgrund des identischen Ortes für Nukleation und Wachstum sich beide Faktoren stark beeinflussen. Im Reaktor besitzt diese Wechselwirkung weder für die Größenverteilung ($b_{23} = 0.01$) noch für die Größe ($b_{23} = 0.00$) eine messbare Auswirkung. Die restlichen Wechselwirkungen lassen sich nach ihrer Größe in drei Klassen aufteilen: die wichtigste Klasse mit b_{13} , b_{24} und b_{35} , die zweite Klasse mit b_{15} , b_{25} und b_{45} und die unbedeutendste Klasse mit b_{12} , b_{14} und b_{34} . Der unvernachlässigbaren Einfluss aller fünf Faktoren auf die Größenverteilung lässt sich daran erkennen, dass Wechselwirkungen mit allen Faktoren in Gruppe 1 vertreten sind.

Zuerst sollen nun die einflussreichsten Wechselwirkungen näher untersucht werden, um Aufschlüsse über die Richtung der Einflussgrößen zu erhalten. Anschließend sollen die so gewonnenen Erkenntnisse an den weniger stark ausgeprägten Wechselwirkungen untersucht werden.

Für die Wechselwirkung der Flussrate mit der Ofentemperatur (b_{13}) folgt:

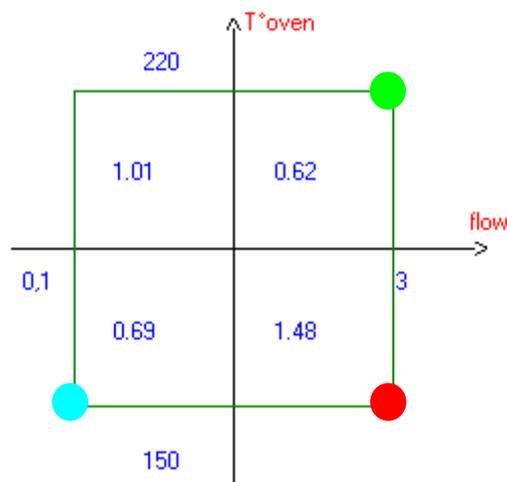


Abb. 112: Interaktionsdiagramm von b_{13}

Der grüne Punkt symbolisiert in diesem Fall die Einstellung mit dem besten Ergebnis, während der blaue Punkt eine nur unwesentlich schlechtere und daher ebenfalls verwendbare Ein-

stellung markiert. Die Einstellung mit dem roten Punkt produziert hingegen Nanopartikel mit breiter Größenverteilung und ist daher zu vermeiden.

So ist zu erkennen, dass bei hoher Flussrate auch hohe Wachstumstemperaturen zu wählen sind, tiefe Ofentemperaturen produzieren in diesem Fall Nanopartikel mit breiter Größenverteilung. Senkt man die Flussrate ab, so sind hingegen geringere Wachstumstemperaturen von Vorteil. Die Wahl des einen Faktors hängt also jeweils von der Wahl des anderen ab. Keiner der beiden Faktoren zeigt eine unter allen Umständen zu favorisierende Einstellung.

Für die Wechselwirkung der Mischchiptemperatur mit dem Schlauchdurchmesser (b_{24}) folgt:

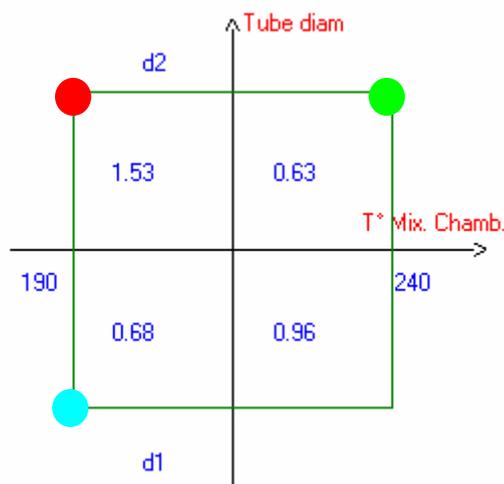


Abb. 113: Interaktionsdiagramm von b_{24}

Auch diese Interaktion lässt keine allgemein gültigen Schlussfolgerungen zu. Die beste Kombination dieser Faktoren sind hohe Mischtemperaturen zusammen mit einem geringem Schlauchdurchmesser ($d_2 = 0.75$ mm). Senkt man jedoch die Mischtemperatur ab, so ist ein größerer Schlauchdurchmesser ($d_1 = 2.0$ mm) deutlich vorzuziehen. In jedem Fall sollten geringere Mischtemperaturen in Verbindung mit geringen Schlauchdurchmessern vermieden werden. Da der Schlauchdurchmesser im weiteren Betrieb des Reaktors nicht mehr verändert werden soll, ergibt sich die günstige Einstellung der Mischtemperatur aus der Wahl des weiter verwendeten Schlauchmaterials.

Für die Wechselwirkung der Ofentemperatur mit dem Cd/Se-Verhältnis (b_{35}) folgt:

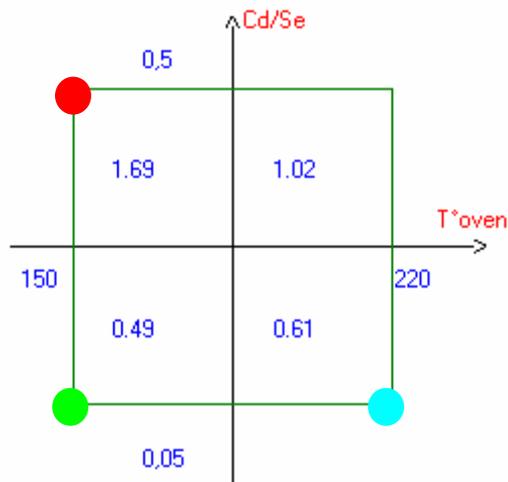


Abb. 114: Interaktionsdiagramm von b_{35}

In Abbildung 114 ist zu erkennen, dass hohe Selenüberschüsse generell Teilchen mit schmälerer Größenverteilung erzeugen als geringere Selenüberschüsse. Sowohl der grüne als auch der blaue Punkt befinden sich auf der Unterseite des b_{35} -Interaktionsdiagramms. Die Temperatur des Ofens spielt dabei eine untergeordnete Rolle. Bei hohen Selenüberschüssen scheinen geringe Wachstumstemperaturen die Größenverteilung zusätzlich positiv zu beeinflussen.

Aus der Gruppe der einflussreichsten Interaktionen folgt daher, dass für eine schmale Größenverteilung hohe Selenüberschüsse benötigt werden. Eine Aussage über die restlichen Faktoren kann nur in Kombination mit den Interaktionen aus Gruppe 2 und 3 erhalten werden. Da bisher nur der Einfluss des Cd/Se-Verhältnisses eindeutig geklärt werden konnte, werden nun die Wechselwirkungen der anderen Faktoren mit dieser Einflussgröße betrachtet

Für die Wechselwirkung der Flussrate mit dem Cd/Se-Verhältnis (b_{15}) folgt:

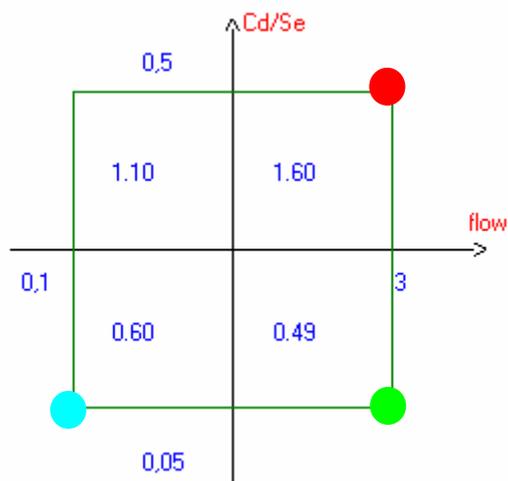


Abb. 115: Interaktionsdiagramm von b_{15}

Ergebnisse und Auswertung

Auch hier bestätigt sich wieder die Feststellung, dass hohe Selenüberschüsse für schmale Größenverteilungen nötig sind. Hohe Flussraten scheinen geringfügig bessere Partikel zu produzieren, dieser Einfluss erscheint jedoch nicht entscheidend.

Für die Wechselwirkung der Mischchiptemperatur mit dem Cd/Se-Verhältnis (b_{25}) folgt:

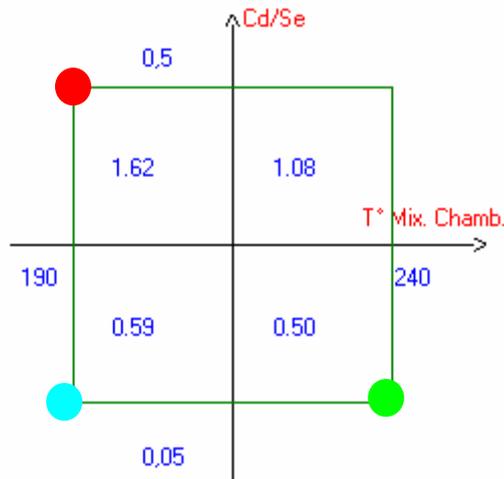


Abb. 116: Interaktionsdiagramm von b_{25}

Erneut bestätigt sich die Forderung nach hohen Selenüberschüssen für schmale Größenverteilungen. Hohe Mischchiptemperaturen scheinen zusätzlich geringfügig engere Größenverteilungen zu begünstigen als niedrige. Auch dieser Effekt ist jedoch nur schwach ausgeprägt, so dass durchaus niedrige Mischtemperaturen angewandt werden können.

Die Untersuchung von b_{35} findet sich unter den Wechselwirkungen mit dem größten Einfluss.

Für die Wechselwirkung des Schlauchdurchmessers mit dem Cd/Se-Verhältnis (b_{45}) folgt:

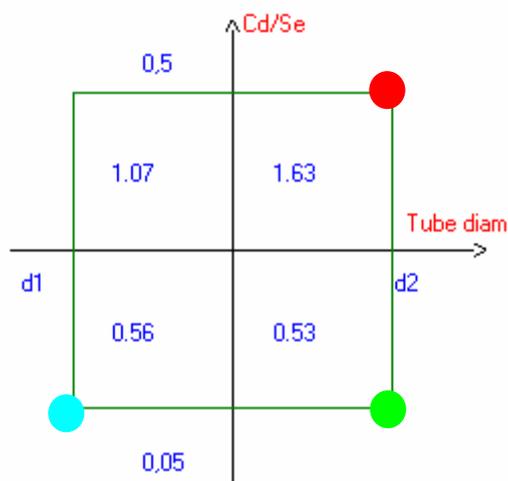


Abb. 117: Interaktionsdiagramm für b_{45}

Auch hier setzt sich das bisherige Bild fort. Hohe Selenüberschüsse sind erforderlich, der Einfluss des Schlauchdurchmessers ist gering. Jedoch scheinen bei günstigen Mischverhältnissen Schläuche mit engem Durchmesser geringfügig besser zu funktionieren als solche mit großem Durchmesser. Diese Erkenntnis deckt sich mit den Überlegungen aus den Verweilzeitverteilungen, fällt allerdings unerwartet schwach aus. Die engere Verweilzeitverteilung der schmalen Schläuche besonders bei niedrigen Flussraten erklärt die Abnahme der Größenverteilung.

Somit folgt als Einstellung für eine optimale Größenverteilung:

Tab. 8: Ergebnis der Untersuchung in kodierten Variablen

Größenverteilung	X1	X2	X3	X4	X5
schmal	+1	+1	+1	+1	-1
breit	-1	-1	-1	-1	+1

Als wirklich einflussreich hat sich allerdings bei dieser Untersuchung lediglich das Cd/Se-Verhältnis (X5) herausgestellt. Dieses sollte stets bei der Produktion von CdSe-Nanopartikeln gering gehalten werden. Alle anderen Parameter lassen sich an die übrigen Anforderungen wie z.B. die Größe anpassen.

4.3.3.10 Berechnung der CdSe-Eigenschaften durch Doehlert Netzwerk

Durch „fractional factorial design“ wurde im vorigen Abschnitt gezeigt, welche Faktoren Größe und Größenverteilung der CdSe-Nanopartikel beeinflussen und in welche Richtung diese Faktoren verändert werden müssen, um die Produkteigenschaften entsprechend zu beeinflussen. Hierbei wurde klar, dass die Größenverteilung hauptsächlich über das Cd/Se-Verhältnis gesteuert werden kann, während der Teilchendurchmesser vor allem auf Flussrate und Wachstumsofentemperatur reagiert. Durch diese Untersuchung ist es jedoch nicht möglich, Größe und Größenverteilung der Nanopartikel allein anhand der Einstellungen des Reaktors vorzuberechnen und so die optimalen Einstellungen des Reaktors zur Produktion von CdSe-Nanopartikeln bestimmter Größe zu ermitteln. Zu diesem Zweck ist die Durchführung

eines Doehlert-Netzwerkes notwendig. Die nötigen Schritte und das Ergebnis werden in diesem Kapitel vorgestellt.

Um die Zahl der benötigten Experimente zu begrenzen, sollte durch diese Berechnungen drei Einflussgrößen untersucht werden. Als Schlauch wurde während der gesamten Untersuchung die Variante mit dem geringeren Durchmesser verwandt, da hierdurch geringfügig bessere Größenverteilungen erhalten werden. Zudem wurde der Fluss auf 3 mL/min festgesetzt, da auch dieser Faktor eine schmale Größenverteilung begünstigt. Daher wurden folgende drei Faktoren variiert: Mischchiptemperatur, Wachstumsofentemperatur und Cd/Se-Verhältnis. Somit ermittelte sich die benötigte Anzahl von Experimenten auf $N = k^2 + k + C_0 = 3^2 + 3 + 3 = 15$, wobei k die Zahl der Einflussgrößen und C_0 die Zahl der Wiederholungsexperimente im Mittelpunkt des experimentellen Bereichs darstellt.

Um ein Doehlert-Netzwerk durchzuführen, benötigt man sinnvolle Startwerte für die Einflussfaktoren. Von diesen Startwerten aus werden in einem ebenfalls festgelegten Variationsbereich, der symmetrisch um die Startwerte herum aufgebaut ist, die Einflussfaktoren variiert. Dieser Bereich um die Startwerte herum wird als experimenteller Bereich bezeichnet. Innerhalb dieser Grenzen können nach der Berechnung der Koeffizienten Größe und Größenverteilung der Partikel berechnet werden. Tabelle 9 zeigt die Startwerte und die Variationsbereiche der Faktoren. Die Werte wurden aus den bisher gewonnenen Erkenntnissen abgeleitet.

Tab. 9: Startwerte und Variationsbreiten der untersuchten Faktoren

Variable	kod. Variable	Faktor	Einheit	Startwert	Variation
U1	X1	T° Mischchip	°C	215	25
U2	X2	T° Ofen	°C	195	52
U3	X3	Cd/Se	mol/mol	0.275	0.225

Mit diesen Angaben wurden folgende 15 Experimente berechnet:

Tab. 10: für Doehlert-Netzwerk benötigte Experimente

Versuchs- Nummer	Mischchip- Temperatur	Ofen- Temperatur	Cd/Se- Verhältnis
	°C	°C	°C
1	240	195	0,275
2	190	195	0,275
3	227,5	240	0,275
4	202,5	150	0,275
5	227,5	150	0,275
6	202,5	240	0,275
7	227,5	210	0,500
8	202,5	180	0,050
9	227,5	180	0,050
10	215	225	0,050
11	202,5	210	0,500
12	215	165	0,500
13	215	195	0,275
14	215	195	0,275
15	215	195	0,275

Die drei rot dargestellten Experimente sind Wiederholungsexperimente im Mittelpunkt des experimentellen Bereichs. Als Antwort des Systems wurde erneut die Absorption und Emission der CdSe-Nanopartikel gemessen und daraus die Größe und die Größenverteilung berechnet. Dies führte zu folgenden Ergebnissen.

Ergebnisse und Auswertung

Tab. 11: gemessene Größe und Größenverteilung der Partikel

Nr.	d _{mittel} [nm]	Δd [nm]	Nr.	d _{mittel} [nm]	Δd [nm]
1	4.8	0.6	9	4.5	0.4
2	4.8	0.7	10	4.5	0.5
3	5.5	1.0	11	5.0	0.8
4	4.0	1.3	12	4.0	2.3
5	4.0	2.6	13	4.7	0.6
6	5.5	1.0	14	4.8	0.6
7	5.1	0.8	15	4.7	0.6
8	4.4	0.4			

Aus diesen Messwerten kann nun mit Hilfe der NEMROD[®]-Software ein Regressionsmodell berechnet werden, das die experimentell ermittelten Ergebnisse beschreibt. Diesem Modell liegt im Falle eines Doehlert-Netzwerkes die Annahme einer nicht linearen Gleichung 2. Ordnung zu Grunde, die das Experiment beschreiben kann. Bei drei Variablen lautet sie:

$$Y_c = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

Hierbei ist Y_c die Antwort des Systems, X_i die Einflussfaktoren in kodierten Variablen und b_i die Koeffizienten.

Diese Koeffizienten können nun mit Hilfe der NEMROD[®]-Software für die Teilchengröße und die Größenverteilung berechnet und somit zwei Gleichungen aufgestellt werden, mit deren Hilfe Größe und Größenverteilung der Partikel vorausberechnet werden können.

Die kodierten Variablen sind durch folgende Form in herkömmliche Größen überführbar:

$$U_i = U_i^0 + X_i\Delta U_i$$

mit U_i Betrag der Einflussgröße (z. B. 200°C für die Ofentemperatur)

U_i^0 Startwert der Einflussgröße (hier 195°C für die Ofentemperatur)

ΔU_i Variationsbreite der Einflussgröße (hier 52°C für die Ofentemperatur)

4.3.3.10.1 Berechnung der mittleren Teilchengrößen

Folgende Werte für die Koeffizienten wurden berechnet:

Tab. 12: berechnete Koeffizienten

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
4.74	0.05	0.80	0.14	0.10	0.05	-0.26	-0.14	-0.03	0.66

Durch folgende Gleichung unter Benutzung der kodierten Variablen lässt sich die Größe der CdSe-Nanopartikel für jede Kombination der drei untersuchten Einflussfaktoren innerhalb des experimentellen Bereichs vorausberechnen:

$$Y_c = 4.74 + 0.05X_1 + 0.80X_2 + 0.14X_3 + 0.10X_1^2 + 0.05X_2^2 - 0.26X_3^2 - 0.14X_1X_2 - 0.03X_1X_3 + 0.66X_2X_3$$

Die Vernachlässigbarkeit aller Terme, die von der Mischchiptemperatur abhängig sind (b_1 , b_{11} , b_{12} , b_{13}), zeigt den geringen Einfluss dieses Parameters. Den größten Einfluss besitzt hiernach die Wachstumstemperatur ($b_2 = 0.8$).

Dieses Modell besitzt im Bezug auf die ermittelten experimentellen Daten eine Signifikanz von unter 0.01% und somit unterhalb der minimal zu berechnenden Abweichung. Dieser hervorragende Wert bedeutet zum einen eine große Sicherheit der berechneten Größen. Andererseits bedeutet er auch eine extrem hohe Reproduzierbarkeit der produzierten Größen der Nanopartikel und somit eine annähernde Unabhängigkeit des Ergebnisses von äußeren Faktoren.

Zur Veranschaulichung werden im Folgenden verschiedene Darstellungen des experimentellen Bereichs gezeigt. Um die Übersichtlichkeit der Darstellungen zu gewährleisten, werden jeweils zwei Faktoren variiert, während der dritte bei einem Wert fixiert ist. Die Größe der Partikel sind als Höhenlinien in den 2D bzw. als Höhe in den 3D Darstellungen gezeigt. Der grün umrandete Bereich markiert in den Abbildungen den experimentellen Bereich. Die Zuverlässigkeit der Prognosen vermindert sich mit steigendem Abstand von diesem Bereich. Die

roten Achsen zeigen die untersuchten Parameter in ihrer kodierten Form an, die schwarzen Achsen in ihren realen Werten.

Fixiert man das Cd/Se-Verhältnis auf den Startwert, so folgt:

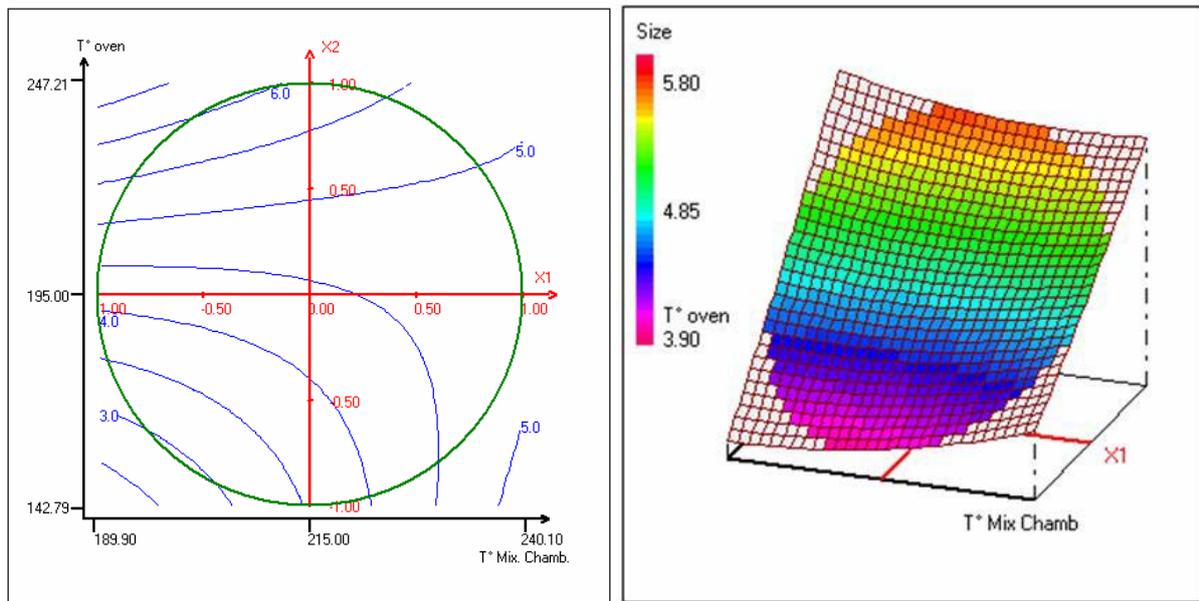


Abb. 118: 2D und 3D Darstellung der Größenveränderung in Abhängigkeit von der Mischtemperatur und der Ofentemperatur, Cd/Se-Verhältnis = 0.275

In Abbildung 118 ist deutlich zu sehen, dass der Einfluss der Nukleationstemperatur vor allem bei tiefen Mischchiptemperaturen gering ist. Dies lässt sich daran erkennen, dass alle blauen Größenlinien am linken Bildrand parallel zur X1-Achse verlaufen. Nur bei geringen Wachstumstemperaturen ist auch ein Einfluss der Mischtemperatur festzustellen (linkes unteres Viertel). Ab etwa 215 °C erhöht sich der Einfluss der Mischtemperatur sichtlich, jedoch mit unterschiedlichen Auswirkungen. Während bei niedrigen Ofentemperaturen (unteres rechtes Viertel) die Größe mit steigender Mischtemperatur zunimmt, vermindert sich die Größe der Partikel bei hohen Ofentemperaturen (oberes rechtes Viertel). Dieser Effekt ist jedoch weniger stark ausgeprägt.

Große Partikel werden dabei vor allem bei hohen Ofentemperaturen und niedrigen Mischchiptemperaturen, kleine Partikel bei niedrigen Ofen- und Mischchiptemperaturen erzeugt. Im Bereich dicht um den Centerpunkt herum ändert sich die Größe der Partikel nur wenig, der Abstand der Größenlinien ist recht groß. Die Partikel in der Mitte des experimentellen Bereichs besitzen eine Größe von knapp 4.5 nm.

Fixiert man die Ofentemperatur auf 195°C, so folgt:

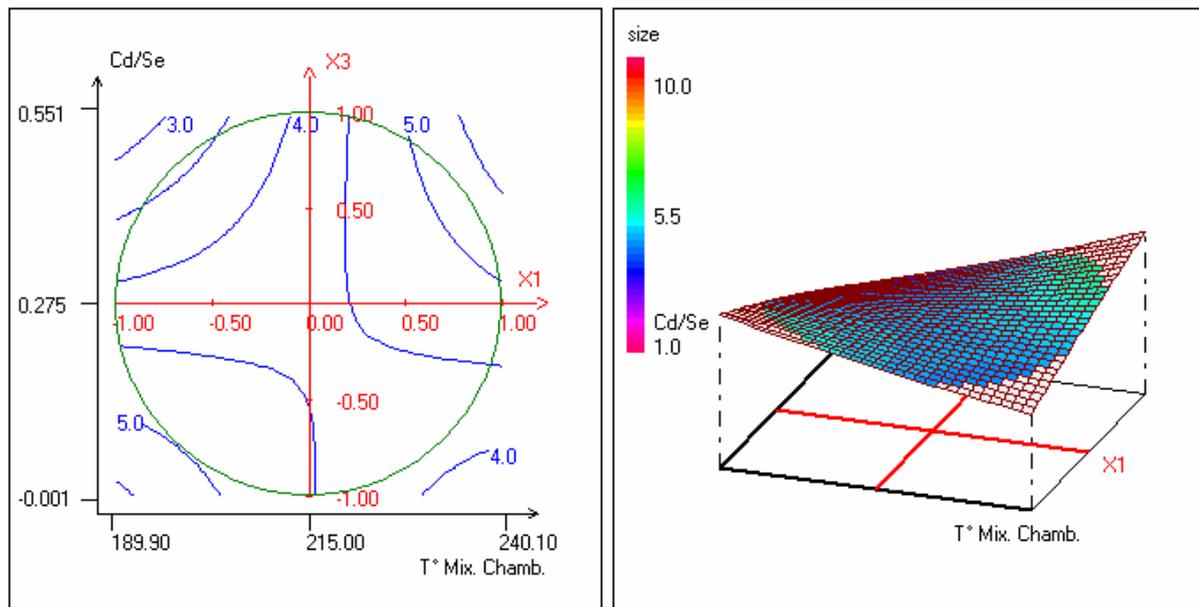


Abb. 119: 2D und 3D Darstellung der Größenveränderung in Abhängigkeit von der Mischtemperatur und des Cd/Se-Verhältnisses, Ofentemperatur = 195°C

Den besten Eindruck vermittelt hierbei die 3D Darstellung in Abbildung 119. Fixiert man zusätzlich zu der grundsätzlich bei dieser Untersuchung auf 3 mL/min fixierten Flussrate noch die Wachstumsofentemperatur, hier auf 195 °C, verändert man also die laut „fractional factorial design“ Haupteinflussgrößen nicht mehr, so verändert sich die Größe der CdSe-Nanopartikel kaum noch. Die Fläche in der 3D Darstellung ist fast vollständig eben. Die Vorhersage des „fractional factorial design“ bestätigt sich hier. Auch dominiert keiner der beiden Einflussgrößen. Im gesamten Bereich um den Mittelpunkt des experimentellen Bereiches herum werden Nanopartikel mit 4.0 – 4.5 nm produziert. Lediglich in den Randbereichen verändert sich die Größe der Nanopartikel weiter.

Fixiert man die Mischtemperatur auf 215°C, so folgt:

In der 2D Darstellung von Abbildung 120 ist deutlich zu sehen, dass bei Cd/Se-Verhältnissen über 0.275 der Einfluss der Ofentemperatur überwiegt und stark ausgeprägt ist, da die Größenlinien beinahe in der gesamten oberen Hälfte des Diagramms vertikal und dicht beieinander verlaufen. Somit ist es möglich, die Nanopartikelgröße bei einem Cd/Se-Verhältnis über 0.3 durch Variation der Ofentemperatur über einen weiten Bereich einzustellen.

Ergebnisse und Auswertung

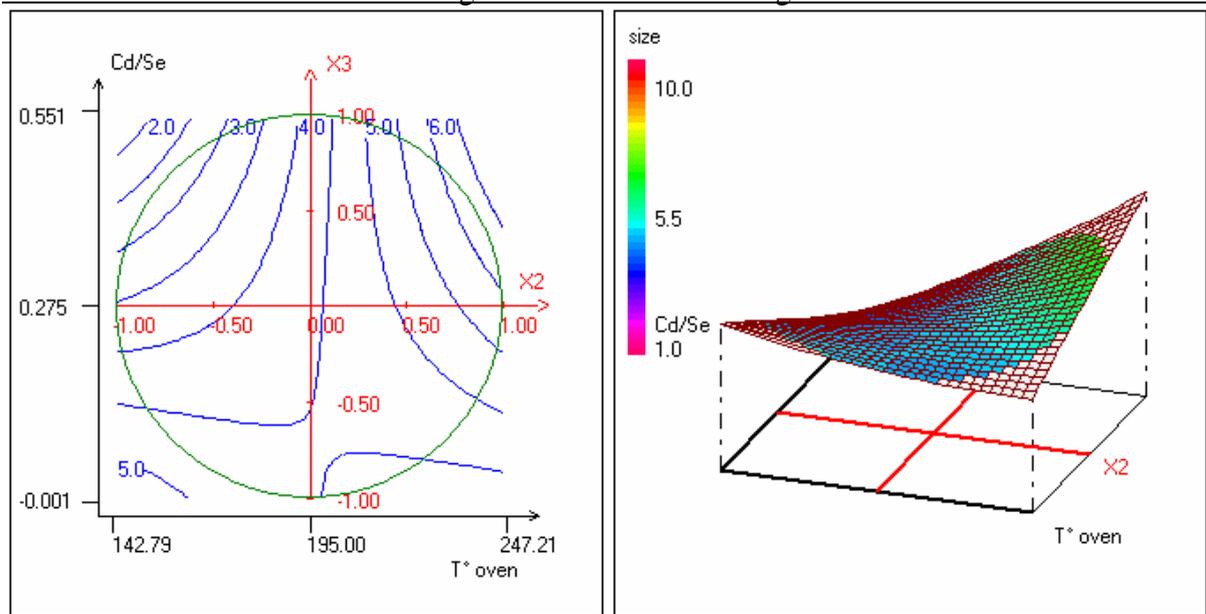


Abb. 120: 2D und 3D Darstellung der Größenveränderung in Abhängigkeit von der Ofentemperatur und des Cd/Se-Verhältnisses, Mischtemperatur = 215°C

Der Einfluss der Ofentemperatur lässt sich auch an dem großen Gefälle des hinteren Bereichs der Fläche in der 3D Darstellung ablesen. Bei Cd/Se-Verhältnissen unter 0.275 verliert die Ofentemperatur ihren Einfluss, die Größenlinien knicken rechts und links aus dem experimentellen Bereich. Die Größe der Nanopartikel verändert sich in diesem Bereich kaum mehr, was an der ebenen Fläche im Vordergrund der 3D Darstellung gut zu erkennen ist.

4.3.3.10.2 Berechnung der Größenverteilung

Führt man mit der NEMROD[®] Software erneut die Berechnungen mit den für die Größenverteilung erhaltenen Werten durch, so erhält man folgende Werte für die Koeffizienten.

Tab. 13: berechnete Koeffizienten

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
0.64	0.15	-0.65	0.52	0.03	1.11	0.07	-0.76	0.24	-0.75

Die Gleichung zur Berechnung der Größenverteilung für eine Kombination der drei Einflussgrößen lautet daher

$$Y_c = 0.64 + 0.15X_1 - 0.65X_2 + 0.52X_3 + 0.03X_1^2 + 1.11X_2^2 + 0.07X_3^2 - 0.76X_1X_2 + 0.24X_1X_3 - 0.75X_2X_3$$

Offenbar sind lediglich zwei Terme vernachlässigbar, X_1^2 und X_3^2 . Die Annahme eines nicht linearen Zusammenhangs wird aber durch die Signifikanz des X_2^2 -Terms gerechtfertigt.

Auch dieses Modell besitzt eine Signifikanz unterhalb der minimal zu berechnenden Grenze von 0.01%. Somit lässt sich auch der Verlauf der Größenverteilung genau durch die berechnete Funktion beschreiben, die Größenverteilung der Proben wird nicht durch äußere Faktoren wie den Experimentator beeinflusst.

Im Folgenden sind zur Veranschaulichung einige 2D und 3D Diagramme des experimentellen Bereichs gezeigt. Auch hier werden zwei der Faktoren variiert, während der dritte konstant gehalten wird. Die Größenverteilung wird wie zuvor die Größe als Höhenlinien in den 2D bzw. als Höhe in den 3d Diagrammen dargestellt. Der grüne Kreis symbolisiert die Grenzen des experimentellen Bereiches.

Setzt man nun das Cd/Se-Verhältnis auf den Startwert von 0.275 fest, so folgt:

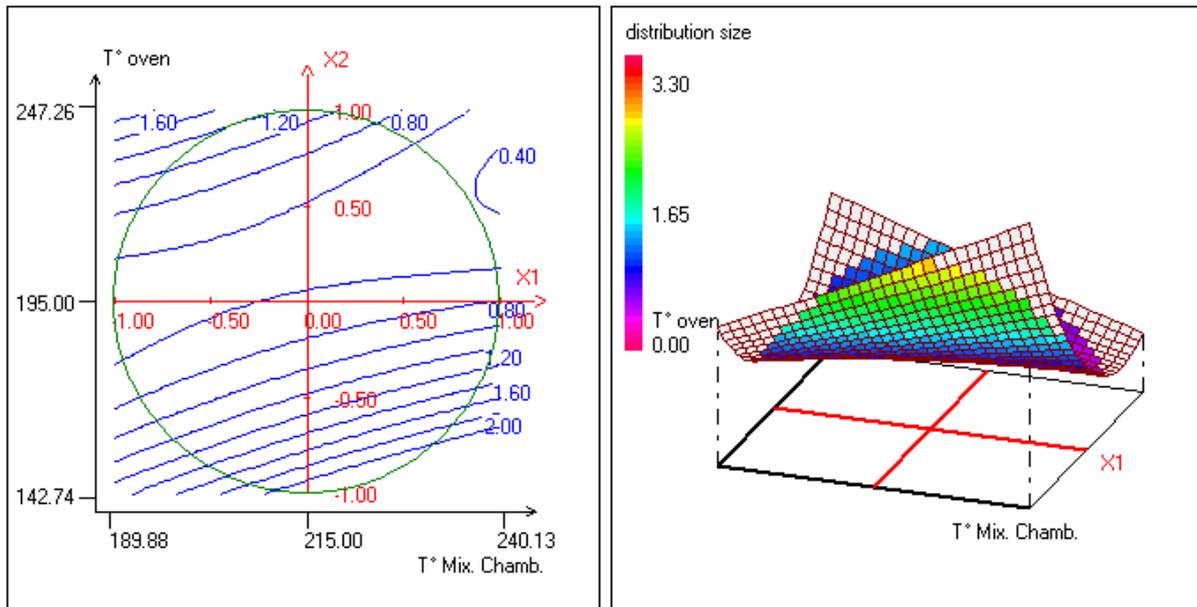


Abb. 121: 2D und 3D Darstellung der Größenverteilung in Abhängigkeit von der Mischtemperatur und der Ofentemperatur, Cd/Se-Verhältnis = 0.275

In Abbildung 121 lässt sich vor allem der große Einfluss der Ofentemperatur auf die Größenverteilung erkennen. Die Ergebnislinien haben über den gesamten Bereich nur einen geringen Winkel zur X1-Achse und liegen vor allem im unteren Bereich des Diagramms, also bei tiefen Ofentemperaturen, sehr dicht beieinander. Bemerkenswert ist, dass es offensichtlich einen optimalen Bereich für eine schmale Größenverteilung gibt. Zwischen etwa 190 °C und 230 °C, etwas abhängig von der Mischtemperatur, ist die Größenverteilung am engsten. Sowohl ein Verringern der Ofentemperaturen unter 190 °C als auch ein Erhöhen über 230 °C führen zu einer Verbreiterung der Größenverteilung. Im 3D Diagramm lässt sich dieses Verhalten an der Bildung eines Korridors erkennen, die Ebene wickelt sich quasi um den optimalen Bereich auf.

Vergrößert man den Bereich des Korridors und führt dann einen Schnitt durch das Diagramm, so folgt Abbildung 122.

Deutlich ist in hier die Ausbildung eines Minimums für die Größenverteilung zu sehen. Bei diesem Schnitt wird es bei einer Mischtemperatur von 230 °C und einer Wachstumsofentemperatur von 220 °C erreicht.

CdSe Nanopartikel

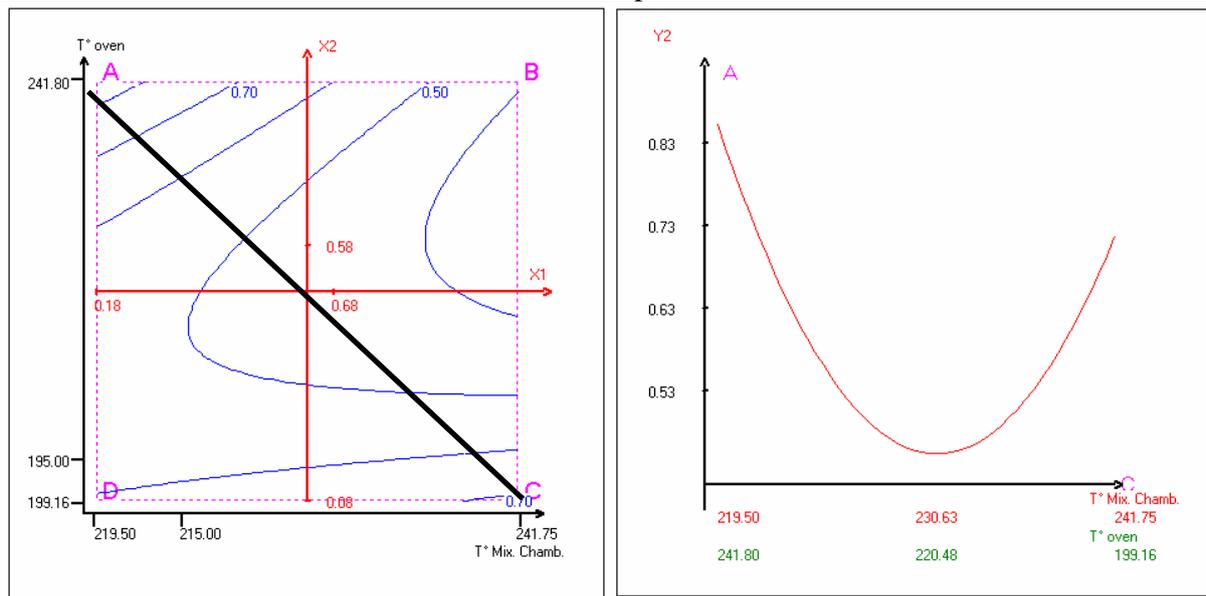


Abb. 122: Vergrößerung eines Bereiches aus Abbildung 121a und Schnitt von A nach C

Im Prinzip lassen sich aber bei einer geeigneten Wahl der Ofentemperatur mit jeder Mischtemperatur enge Größenverteilungen erreichen.

Fixiert man nun die Ofentemperatur auf ihren Startwert von 195 °C, so folgt:

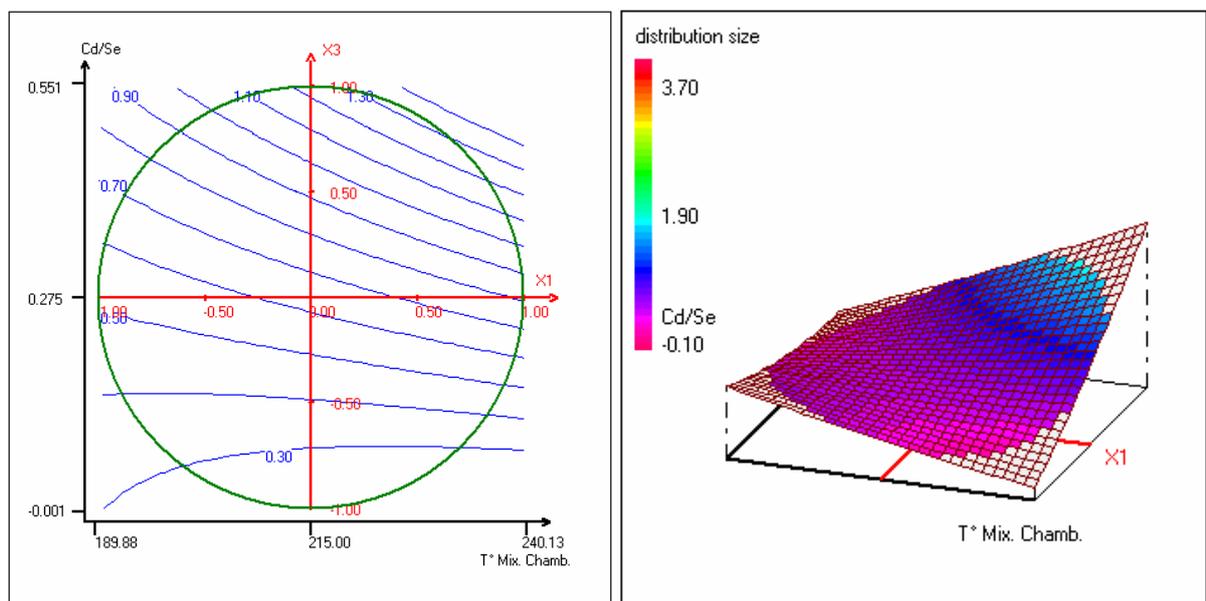


Abb. 123: 2D und 3D Darstellung der Größenverteilung in Abhängigkeit von der Mischtemperatur und des Cd/Se-Verhältnisses, Ofentemperatur= 195°C

Ergebnisse und Auswertung

In Abbildung 123 zeigt sich wieder der große Einfluss des Cd/Se-Verhältnisses auf die Größenverteilung. Die Ergebnislinien verlaufen fast parallel zur X1-Achse, lediglich bei hohen Cd/Se-Verhältnissen scheint eine geringe Mischtemperatur bessere Werte zu liefern. Je weiter der Selenüberschuss zunimmt, desto schmaler wird die Größenverteilung. Dieser Effekt ist gut in dem 3D Diagramm zu sehen. Die Fläche fällt mit einem recht gleichmäßigen Gefälle zum Betrachter hin ab. Es bildet sich kein Minimum wie in Abbildung 121. Um die Größenverteilung zu verbessern, kann der Selenüberschuss immer weiter erhöht werden.

Fixiert man nun die Mischkammertemperatur auf ihren Startwert von 215°C, so folgt:

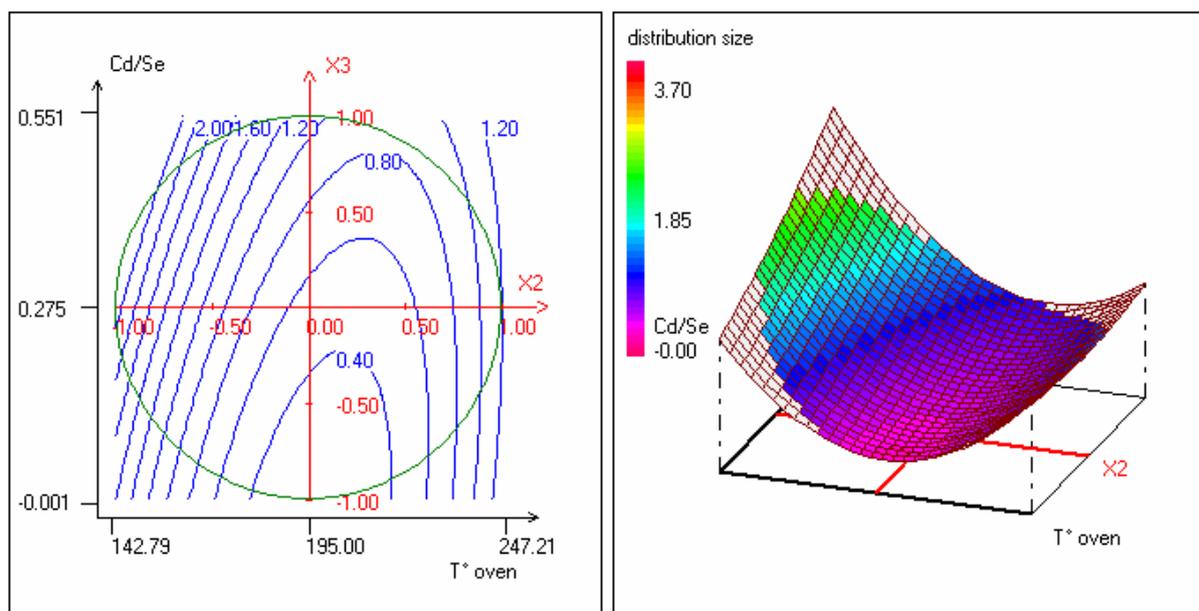


Abb. 124: 2D und 3D Darstellung der Größenverteilung in Abhängigkeit von der Ofentemperatur und des Cd/Se-Verhältnisses, Mischtemperatur= 215°C

Bei diesen Bedingungen überwiegt der Einfluss des Wachstumsofens deutlich den Einfluss des Cd/Se-Verhältnisses, die Ergebnislinien laufen beinahe parallel zur X3-Achse. Allerdings bildet sich auch hier ein Bereich geeigneter Ofentemperaturen. Zwischen 170 °C und 220 °C bildet sich ein Minimum der Größenverteilung heraus. In diesem Bereich lässt sich auch der in den übrigen Zonen überlagerte Einfluss des Cd/Se-Verhältnisses erkennen. Hier sorgen große Selenüberschüsse für ein weiteres Absenken der Größenverteilung. Daher bildet sich in der 3D Darstellung erneut ein Korridor durch den Einfluss der Wachstumstemperatur. Dieser Korridor steigt jedoch wegen des Einflusses des Cd/Se-Verhältnisses langsam von vorne nach hinten an.

Um die Ausprägung des Korridors näher zu untersuchen, zeigt Abbildung 125 eine Vergrößerung des optimalen Bereiches und einen Schnitt durch diesen.

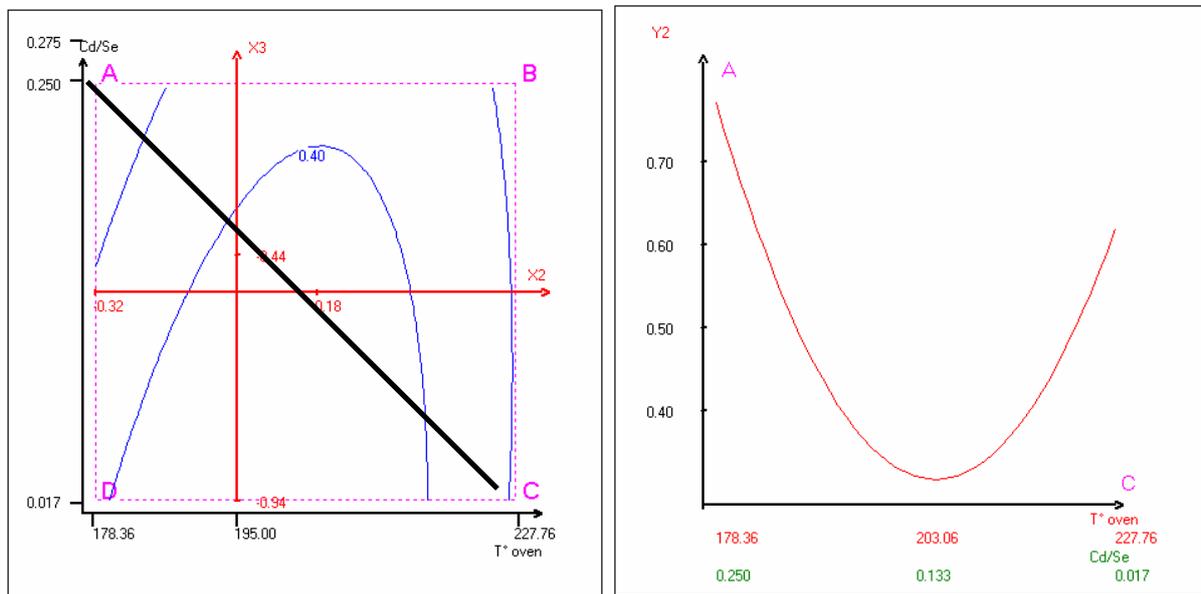


Abb. 125: Vergrößerung eines Bereiches aus Abbildung 124a und Schnitt von A nach C

Erneut bildet sich in Abbildung 125b deutlich das Minimum für die Größenverteilung heraus. Als beste Werte auf der Schnittlinie werden eine Ofentemperatur von 203 °C und ein Cd/Se-Verhältnis von 0.133 gefunden. Mit diesen Einstellungen lassen sich Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 4.6 nm und einer Abweichung von 0.3 nm (6.5%) produzieren.

Um einen Eindruck des dreidimensionalen Aufbaus des experimentellen Bereichs zu erhalten, werden im Folgenden Schnitte durch diesen Bereich gezeigt. Die Mischchiptemperatur ist jeweils um 20°C erhöht und Ofentemperatur und Mischungsverhältnis variiert.

In Abbildung 126 ist erneut die Ausbildung eines optimalen Bereichs für die Größenverteilung zu sehen, erkennbar am „Korridor“ in den 3D Diagrammen. Die Tiefe dieses Korridors variiert mit der Mischchiptemperatur kaum. Nur die Lage verschiebt sich mit steigender Mischchiptemperatur zu etwas höheren Ofentemperaturen. Der optimale Bereich liegt daher immer bei einem Cd/Se-Verhältnis von unter 0.2 und bei einer Ofentemperatur von um die 190 °C. Die Mischtemperatur kann über den gesamten Bereich variiert werden.

Ergebnisse und Auswertung

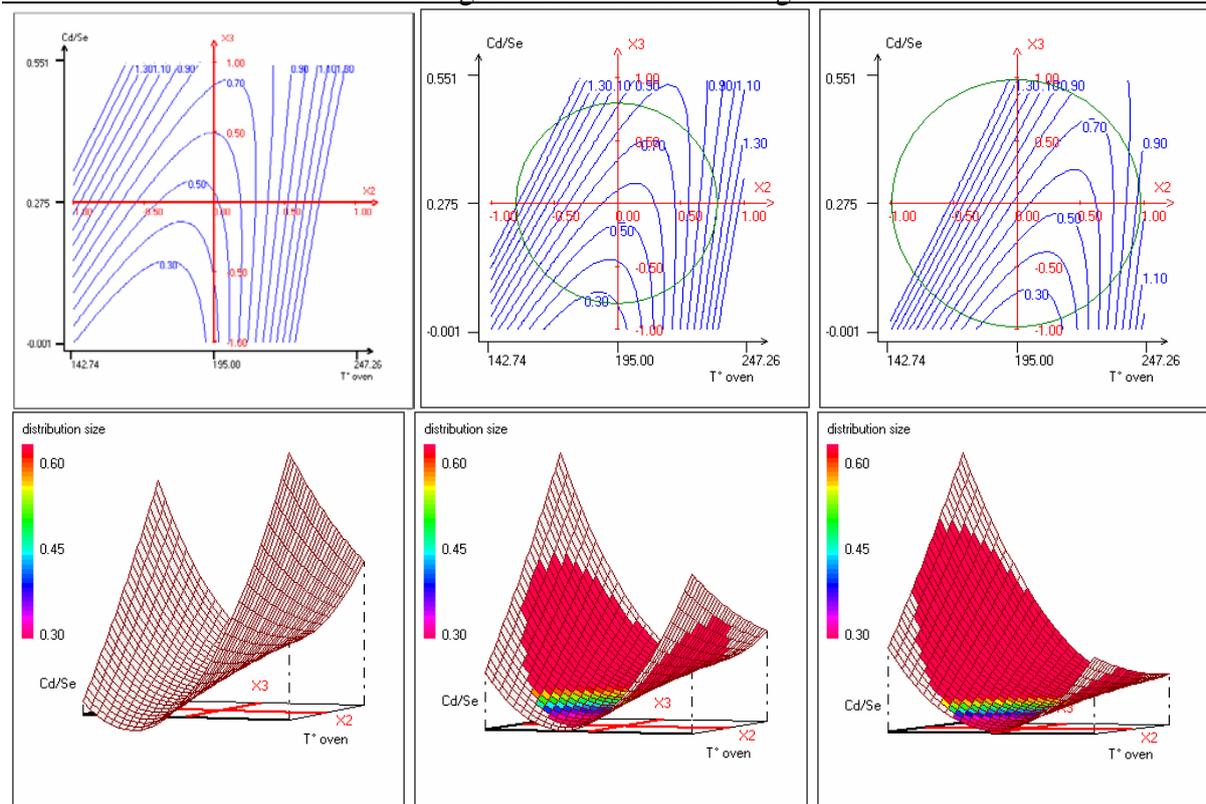


Abb. 126: 2D und 3D Darstellungen der Größenverteilung in Abhängigkeit von der Ofentemperatur und des Cd/Se-Verhältnisses, Mischtemperatur= 180°C(a), 200°C(b) und 220°C(c)

4.3.3.10.3 Vergleich Ergebnis für Größe und Größenverteilung

Durch die in Kapitel 4.3.3.10.1 gefundene Gleichung lässt sich die Größe der CdSe-Nanopartikel, durch die Gleichung aus Kapitel 4.3.3.10.2 die Größenverteilung berechnen. Meist möchte man aber weder das eine noch das andere getrennt voneinander betrachten, sondern die optimale Einstellungen zur Produktion von Nanopartikeln einer bestimmten Größe mit möglichst schmaler Größenverteilung finden. Dies ist mathematisch oder durch Vergleich der graphischen Darstellungen möglich. Daher sollen die aus Kapitel 4.3.3.10.1 und 4.3.3.10.2 bekannten Diagramme hier noch einmal kurz direkt nebeneinander gestellt werden. Zur besseren Übersichtlichkeit werden in Abbildung 127 ausschließlich die 2D Diagramme um den Zentralpunkt herum gezeigt. Zur Orientierung wurden in den Größendiagrammen Flächen integriert, die die Größenverteilung grob anzeigen. Innerhalb der grünen Flächen beträgt sie unter 0.6 nm, in den weißen Bereichen zwischen 0.6 und 1.0 nm und in den roten über 1.0 nm.

CdSe Nanopartikel

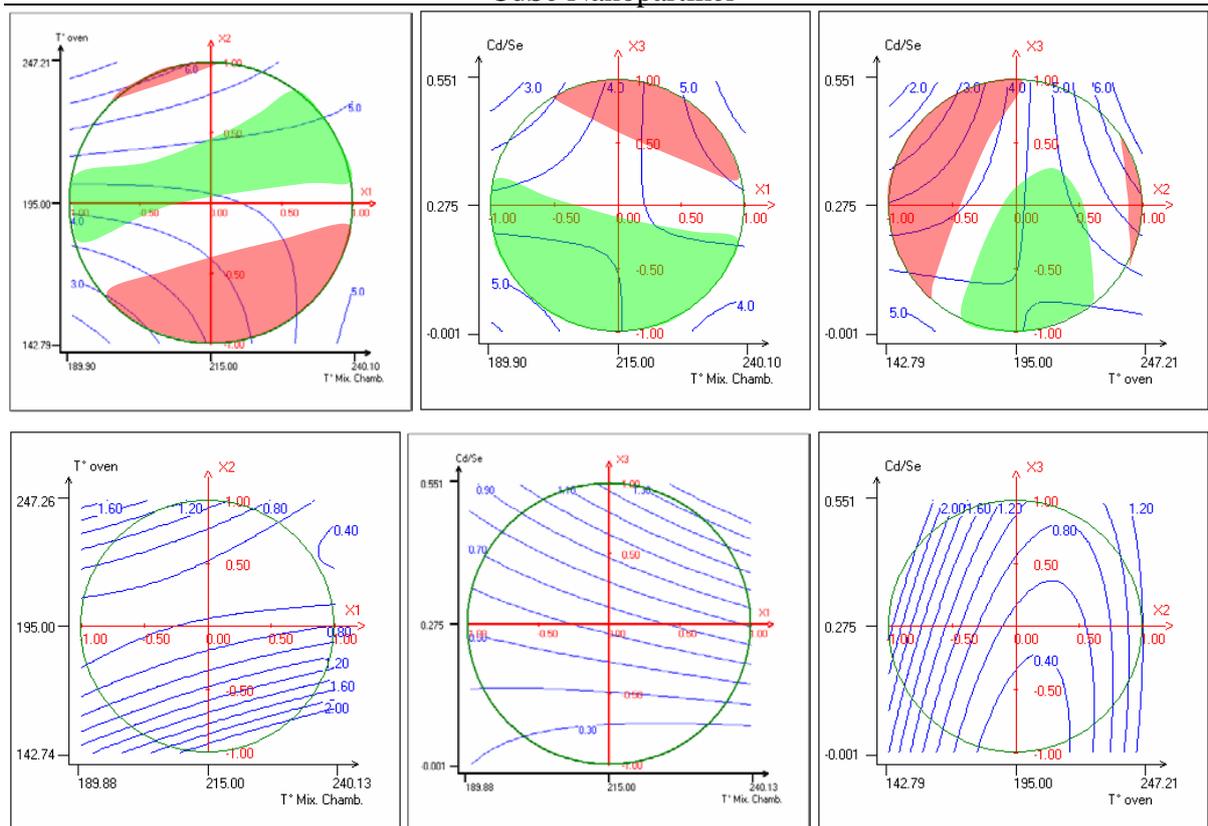


Abb. 127: Durchmesser und Größenverteilung zur Bestimmung der optimalen Einstellungen.

Es sollten nur Einstellungen gewählt werden, die in den grünen Bereichen von Abbildung 127 liegen. Dadurch ist die mögliche Größenvariation von CdSe-Nanopartikeln bei vernünftiger Qualität nur zwischen etwa 3.5 nm und 5.2 nm möglich. Kleinere oder größere Nanopartikel können nur mit einer breiteren Größenverteilung produziert werden.

Diese Betrachtungen gelten jedoch nur für die gewählten Bedingungen. Vor allem die Festsetzung der Flussrate führt zu einer starken Einschränkung in den Möglichkeiten der Variation. Daher soll im nächsten Abschnitt noch eine weitere Untersuchung durchgeführt werden, bei der die Flussrate variiert wird.

4.3.3.11 2. Doehlert Netzwerk

Durch „fractional factorial design“ und das erste Doehlert Netzwerk ist bereits viel über Einfluss der Faktoren und Möglichkeiten des Reaktors bekannt. Durch die Fixierung der Flussrate auf 3 mL/min ist jedoch eine der wichtigsten Einflussgrößen auf den Teilchendurchmesser nicht berücksichtigt worden. Daher soll in diesem 2. Doehlert Netzwerk vor allem Wert auf

Ergebnisse und Auswertung

den Einfluss dieses Faktors gelegt werden. Zudem wurde bei der ersten Versuchsreihe nur Partikelgröße und Größenverteilung als Antwort ermittelt. Bei dieser Versuchsreihe soll zusätzlich noch die relative Fluoreszenz-Quantenausbeute mit ausgewertet werden. Zu diesem Zweck wird die Fluoreszenzintensität der Probe, die mit den Einstellungen im Mittelpunkt des experimentellen Bereichs produziert worden ist, auf 1 gesetzt und die anderen Werte relativ zu diesem bestimmt werden. Da aber auch diese Untersuchung mit drei Variablen auskommen muss, wurde beschlossen, diesmal neben der Flussrate noch Mischchip- und Wachstumsofentemperatur zu variieren, während das Cd/Se-Verhältnis auf einen Wert von 0.15 festgesetzt wurde. Es wurde sich hierfür entschieden, da durch das „fractional factorial design“ gezeigt worden war, dass das Cd/Se-Verhältnis hauptsächlich die Größenverteilung beeinflusst. Das erste Doehlert Netzwerk wiederum hat gezeigt, dass nur wenige Einstellungen mit einem Cd/Se-Verhältnis von über 0.2 zu einer zufrieden stellenden Größenverteilung führen. Ziel dieser Untersuchung ist es daher, einen möglichst großen Größenbereich abdecken zu können, ohne die Größenverteilung dabei stark zu beeinflussen und die Abhängigkeit der Quantenausbeute von den Reaktionsparametern zu bestimmen.

Um die ermittelten Regressionsmodelle noch genauer zu prüfen, wurden bei diesem Plan zusätzlich zu den zwei Wiederholungsexperimenten des Zentralpunktes noch zwei Werte im experimentellen Bereich bestimmt, die mit für diese Einstellungen berechneten Werten verglichen werden können. Dazu wurden folgende Startwerte und Variationsbreiten gewählt.

Tab. 14: Startwerte und Variationsbreiten der untersuchten Faktoren

Variable	kod. Variable	Faktor	Einheit	Startwert	Variation
U1	X1	Fluss	mL/min	1.5	1.4
U2	X2	T° Ofen	°C	195	52
U3	X3	T° Mischchip	°C	215	30

Mit diesen Angaben wurden folgende 17 Experimente berechnet:

CdSe Nanopartikel

Tab. 15: für Doehlert-Netzwerk benötigte Experimente

Versuchs- Nummer	Flussrate	Ofen- Temperatur	Mischchip- Temperatur
	mL/min	°C	°C
1	2.9	195.00	215.00
2	2.2	169.00	230.00
3	0.8	221.00	200.00
4	0.1	195.00	215.00
5	2.2	240.03	215.00
6	0.8	149.97	215.00
7	2.2	149.97	215.00
8	0.8	240.03	215.00
9	2.2	210.01	239.50
10	0.8	179.99	190.50
11	2.2	179.99	190.50
12	1.5	225.02	190.50
13	0.8	210.01	239.50
14	1.5	164.98	239.50
15	1.5	195.00	215.00
16	1.5	195.00	215.00
17	1.5	195.00	215.00

Die drei rot dargestellten Experimente sind Wiederholungsexperimente im Mittelpunkt des experimentellen Bereichs. Als Antwort des Systems wurde erneut die optischen Eigenschaften der CdSe-Nanopartikel gemessen und daraus die Größe, die Größenverteilung und die relative Quantenausbeute berechnet. Dies führte zu folgenden Ergebnissen.

Ergebnisse und Auswertung

Tab. 16: gemessene Größe und Größenverteilung der Partikel

Nr.	d _{mittel} [nm]	Δd [nm]	rel. Quanten- ausbeute		Nr.	d _{mittel} [nm]	Δd [nm]	rel. Quanten- ausbeute
1	4.4	0.4	1.23		10	4.4	0.4	1.00
2	4.2	0.4	1.79		11	4.3	0.4	1.01
3	5.1	0.7	0.82		12	5.1	0.7	1.13
4	5.1	0.6	0.50		13	5.1	0.6	1.29
5	5.1	0.7	3.66		14	4.3	0.4	2.42
6	4.2	0.5	1.92		15	4.6	0.5	1.00
7	4.5	3.6	2.70		16	4.5	0.5	0.89
8	5.3	0.8	3.13		17	4.5	0.5	1.09
9	4.8	0.5	1.86					

Wie bei der ersten Doehler Untersuchung in Kapitel 4.3.3.10 wurde erneut auf Basis dieser Messergebnisse mit Hilfe der NEMROD[®]-Software ein Regressionsmodell berechnet, das den Zusammenhang zwischen Einflussfaktoren und Teilchengröße, Größenverteilung und Quantenausbeute beschreibt.

Im Anschluss sind die Ergebnisse dieser Berechnung dargestellt.

4.3.3.11.1 Berechnung des mittleren Teilchendurchmessers

Tab. 17: berechnete Koeffizienten

b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
4.54	-0.24	0.58	0.05	0.20	0.20	0.05	-0.23	0.01	0.02

Durch folgende Gleichung unter Benutzung der kodierten Variablen lässt sich die Größe der CdSe-Nanopartikel für jede Kombination der drei untersuchten Einflussfaktoren innerhalb des experimentellen Bereichs vorausberechnen:

$$Y_c = 4.54 - 0.24X_1 + 0.58X_2 + 0.05X_3 + 0.20X_1^2 + 0.20X_2^2 + 0.05X_3^2 - 0.23X_1X_2 + 0.01X_1X_3 + 0.02X_2X_3$$

Bei dieser Anpassung ließ sich eine Signifikanz von 0.3% erreichen. Liegt er auch etwas über den in Kapitel 4.3.3.10 bestimmten Signifikanzen, so kann im Vergleich zur Kolbensynthese – üblicherweise Signifikanzen über 5% - ebenfalls von einer genauen Anpassung und hohen Reproduzierbarkeit gesprochen werden.

Zur Veranschaulichung werden im Folgenden wie bereits in Kapitel 4.3.3.10 verschiedene Darstellungen des experimentellen Bereichs gezeigt. Auch hier sollen zur besseren Übersichtlichkeit 2D und 3D Darstellungen nebeneinander gezeigt werden.

Fixiert man die Mischtemperatur auf den Startwert, so folgt:

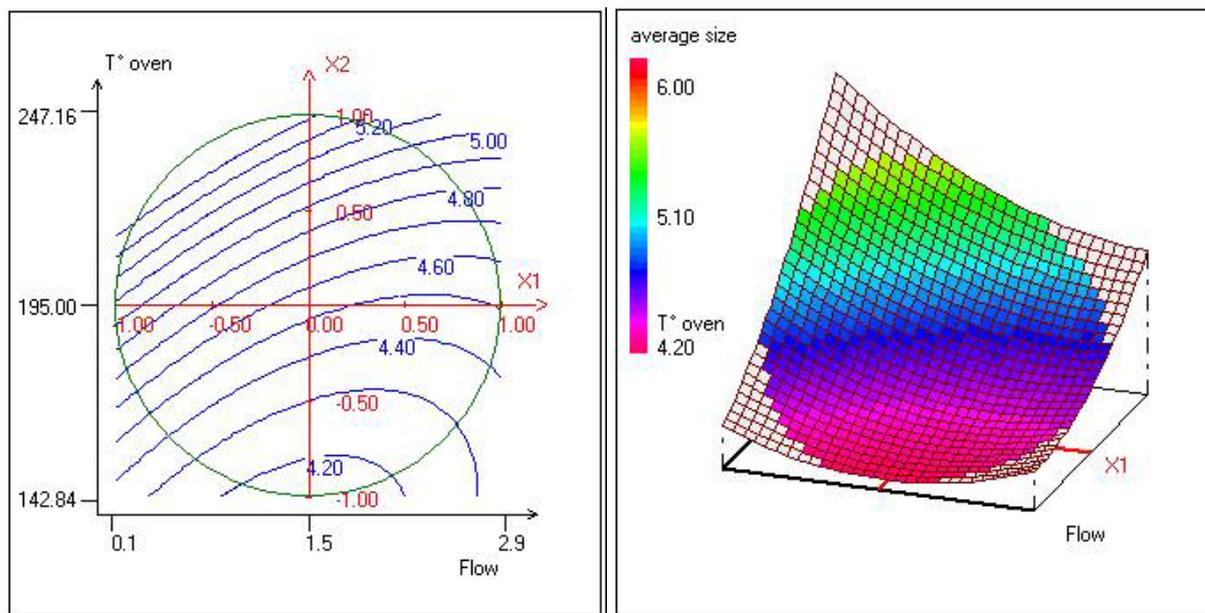


Abb. 128: 2D und 3D Darstellung der Größenveränderung in Abhängigkeit von der Ofentemperatur und der Flussrate, Mischtemperatur= 215°C

In Abbildung 128 sind die Auswirkungen der Flussrate und der Wachstumstemperatur, der laut „fractional factorial design“ Faktoren mit den größten Auswirkungen auf die Größe, dargestellt. Man erkennt deutlich, dass beide Faktoren die Größe beeinflussen, da die Ergebnislinien dicht beieinander liegen und einen Winkel zur X1- und X2-Achse einnehmen. Da dieser Winkel jedoch überall weniger als 45° zur X1-Achse beträgt, lässt sich schlussfolgern, dass

Ergebnisse und Auswertung

der Einfluss der Wachstumstemperatur den der Flussrate übersteigt, zumindest unter den hier dargestellten Bedingungen. Große Partikel bildet sich vor bevorzugt bei hohen Ofentemperaturen und geringen Flussraten, kleine bei tiefen Ofentemperaturen und schnelleren Flussraten. Die Ebene in Abbildung 128b fällt zum Betrachter hin deutlich ab.

Fixiert man den Ofen auf den Startwert, so folgt:

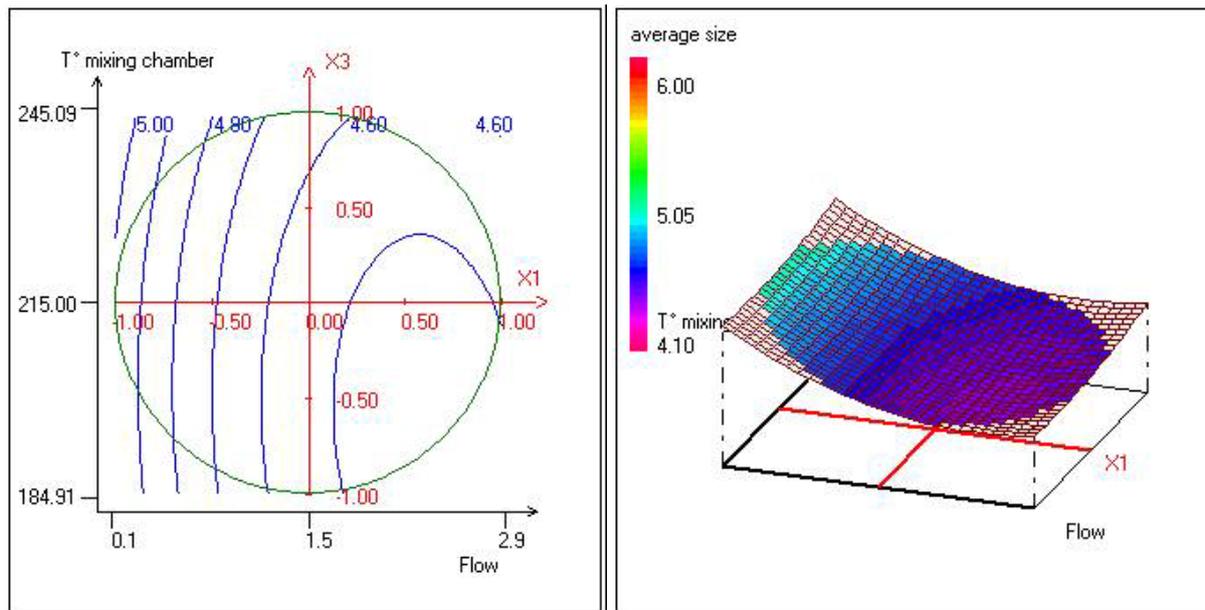


Abb. 129: 2D und 3D Darstellung der Größenveränderung in Abhängigkeit von der Mischchiptemperatur und der Flussrate, Ofentemperatur= 215°C

In Abbildung 129 ist zu sehen, dass die Mischchiptemperatur kaum Einfluss auf die erhaltene Größe der CdSe-Nanopartikel besitzt. Vor allem bei Flussraten unter 1.5 mL/min verlaufen die Ergebnislinien annähernd parallel zur X3-Achse. Erst bei höheren Flussraten verliert diese etwas an Einfluss und die Mischchiptemperatur zeigt geringe Auswirkungen. Hier führen hohe Mischchiptemperaturen zu etwas größeren Partikeln als niedrige Mischchiptemperaturen. Betrachtet man jedoch das 3D Diagramm, so stellt man fest, dass beide Faktoren keine sehr großen Auswirkungen zeigen. Besonders in Richtung der X3-Achse scheint die Ebene völlig plan zu sein.

Fixiert man den Fluss auf den Startwert, so folgt:

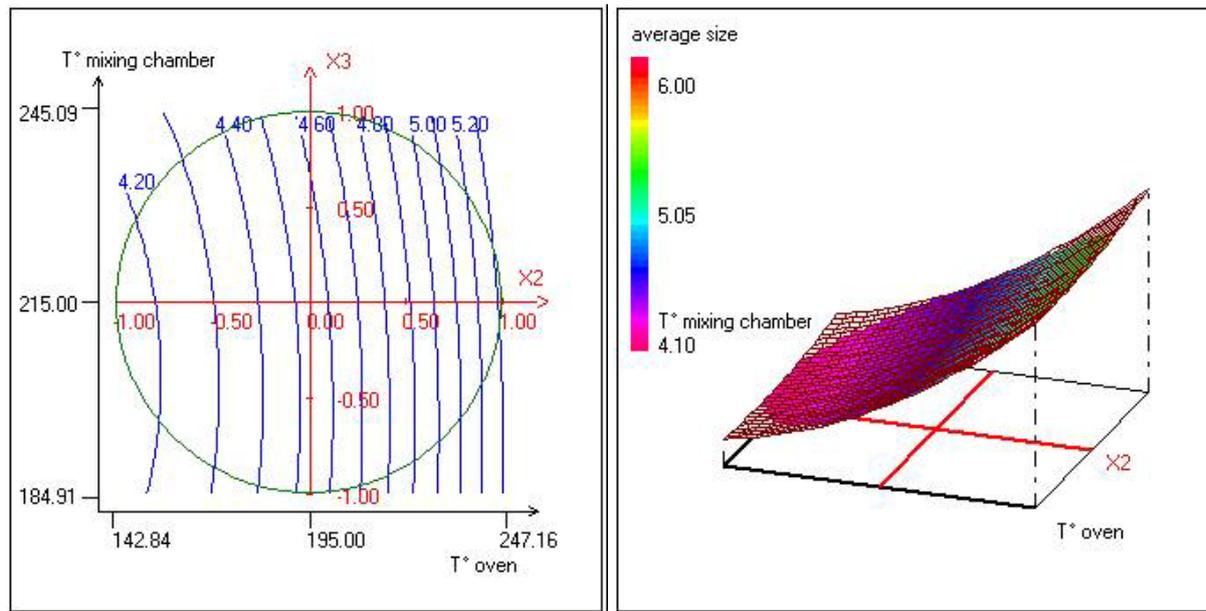


Abb. 130: 2D und 3D Darstellung der Größenveränderung in Abhängigkeit von der Mischchiptemperatur und der Ofentemperatur, Flussrate = 1.5 mL/min

Unter diesen Bedingungen besitzt die Mischchiptemperatur quasi keine Bedeutung mehr. Die Ergebnislinien verlaufen durch den gesamten experimentellen Bereich senkrecht zur X2-Achse. Nur die Ofentemperatur beeinflusst daher den Teilchendurchmesser. Bei den Bedingungen der vorigen Untersuchung konnte noch ein Einfluss hoher Mischtemperaturen festgestellt werden, auch wenn im restlichen Bereich schon dort der Einfluss der Ofentemperatur überwog. Von diesem Einfluss ist bei geringerer Flussrate und höherem Selenüberschuss nichts mehr geblieben. Daher ist die Fläche im 3D Diagramm in X3-Richtung auch vollständig eben, sie steigt nur mit steigender Ofentemperatur an.

Der geringe Einfluss der Mischchiptemperatur lässt sich auch durch mehrere Schnitte durch den experimentellen Bereich bei verschiedenen Mischtemperaturen zeigen. Dieses ist in Abbildung 131 gezeigt.

Alle Schnitte ähneln sich im Verlauf der gezeigten Größenveränderung stark. Erst bei 230 °C ist eine geringe Verschiebung der Linien zu tieferen Ofentemperaturen zu sehen. Trotzdem erscheinen die Auswirkungen auf die Größe vernachlässigbar.

Es ergibt sich:

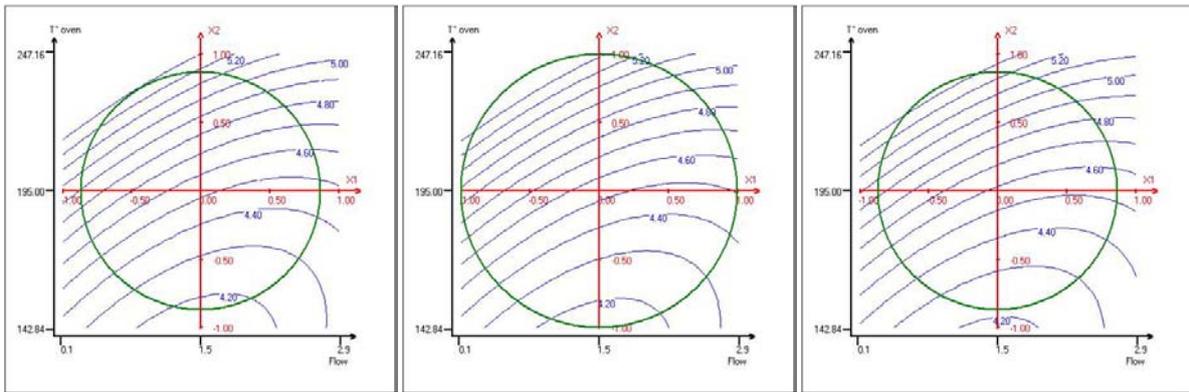


Abb. 131: 2D Darstellungen der Größenveränderungen in Abhängigkeit von der Flussrate und der Ofentemperatur, Mischchiptemperatur = 200°C(a), 215°C(b) und 230°C(c)

4.3.3.11.2 Berechnung der Größenverteilung

Führt man mit der NEMROD[®] Software erneut die Berechnungen mit den für die Größenverteilung erhaltenen Werten durch, so erhält man folgende Werte für die Koeffizienten.

Tab. 18: berechnete Koeffizienten

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
0.41	0.22	-0.43	-0.10	0.02	1.24	-0.26	-1.46	0.21	0.61

Die Gleichung zur Berechnung der Größenverteilung für eine Kombination der drei Einflussgrößen lautet daher

$$Y_c = 0.41 + 0.22X_1 - 0.43X_2 - 0.10X_3 + 0.02X_1^2 + 1.24X_2^2 - 0.26X_3^2 - 1.46X_1X_2 + 0.21X_1X_3 + 0.61X_2X_3$$

Dieses Modell besitzt eine Signifikanz von 0.02%. Die Signifikanz liegt weit unterhalb der für den Batch-Prozess üblichen 5%. Dies bedeutet, dass zum einen die durch diese Formel berechneten Größenverteilungen sehr genau der Realität entsprechen. Zum anderen unterstreicht dieses Ergebnis noch einmal die große Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und die Unbeeinflussbarkeit des Systems durch äußere Faktoren.

Im Folgenden sind zur Veranschaulichung einige 2D und 3D Diagramme des experimentellen Bereichs gezeigt. Auch hier werden zwei der Faktoren variiert, während der dritte konstant gehalten wird. Die Größenverteilung wird wie zuvor die Größe als Höhenlinien in den 2D bzw. als Höhe in den 3D Diagrammen dargestellt. Der grüne Kreis symbolisiert die Grenzen des experimentellen Bereiches.

Setzt man nun die Mischchiptemperatur auf den Startwert von 215°C fest, so folgt:

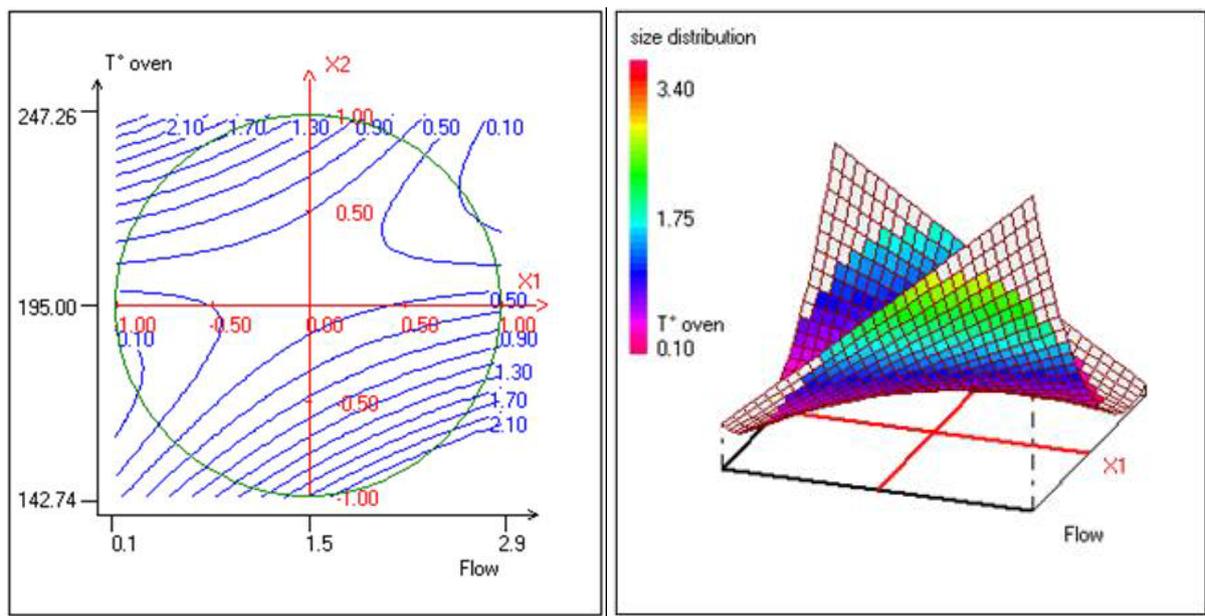


Abb. 132: 2D und 3D Darstellung der Größenverteilung in Abhängigkeit von der Ofentemperatur und der Flussrate, Mischchiptemperatur = 215°C

Innerhalb des in Abbildung 132 gezeigten Bereichs variiert die Größenverteilung stark, sowohl Ofentemperatur als auch Flussrate besitzen offenbar großen Einfluss auf die Qualität der Partikel. Insgesamt scheint der Einfluss der Wachstumstemperatur jedoch den der Flussrate noch zu übertreffen. Wie schon in der ersten Doehlert Untersuchung gesehen, zeigt sich auch hier ein Bereich optimaler Wachstumstemperaturen zwischen etwa 190 °C und 210 °C. Jede Erhöhung bzw. Verringerung der Ofentemperatur sorgt für eine starke Verbreiterung der Größenverteilung. Dieser Effekt ist sehr gut im 3D Diagramm an der Ausbildung eines „Korridors“ zu erkennen. Dieser „Korridor“ besitzt jedoch auch eine Wölbung, da besonders schmale Größenverteilungen mit sehr langsamen oder sehr schnellen Flussraten erzielt werden können. Dieses lässt sich gut beim 3D Blick in den „Korridor“ erkennen, wie er in Abbildung 133 gezeigt ist.

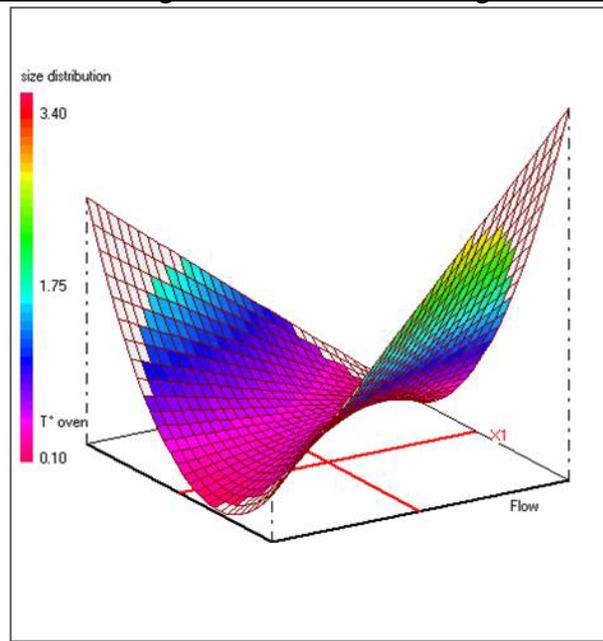


Abb. 133: 3D Diagramm der Größenverteilung, abhängig von X1 und X2

Abbildung 133 zeigt den bereits in Abbildung 132 dargestellten „Korridor“ aus einem anderen Winkel. Gut ist die Ausbildung von Minima in der Größenverteilung entlang einer Linie zu sehen. Die Einstellungen, die in dieser Senke liegen, sollten bevorzugt für die Produktion von CdSe-Nanopartikeln verwandt werden.

Um die Lage dieses „Korridors“ zu verändern und vor allem um die tiefsten Stellen dieses Bereiches, die wie in Abbildung 132 und 133 zu sehen ganz am Rand des experimentellen Bereiches, also meist bei extremen Einstellungen liegen, weiter in den experimentellen Bereich zu ziehen, kann die Mischtemperatur benutzt werden. Abbildung 134 zeigt die Größenverteilungen bei verschiedenen Mischchiptemperaturen.

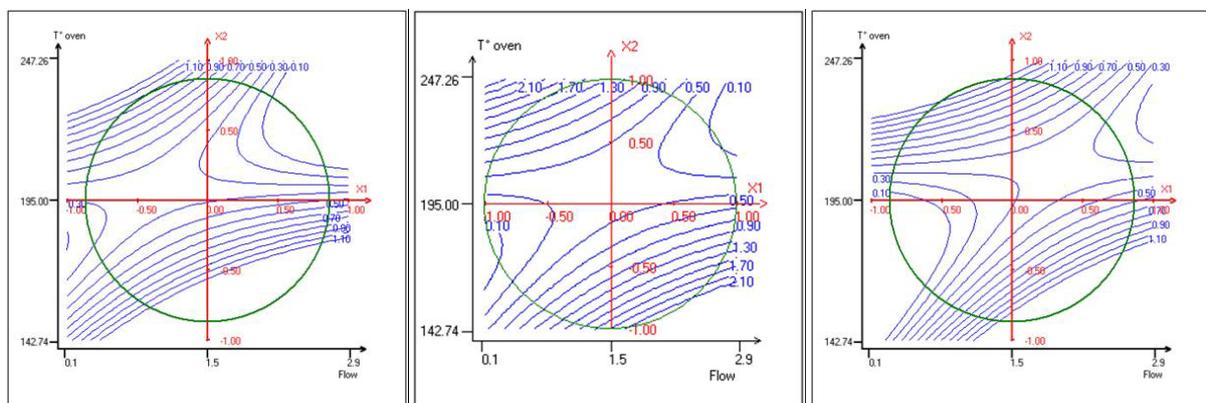


Abb. 134: 2D Darstellungen der Größenverteilung in Abhängigkeit von der Ofentemperatur und der Flussrate, Mischchiptemperatur = 200°C(a), 215°C(b) und 230°C(c)

Ergebnisse und Auswertung

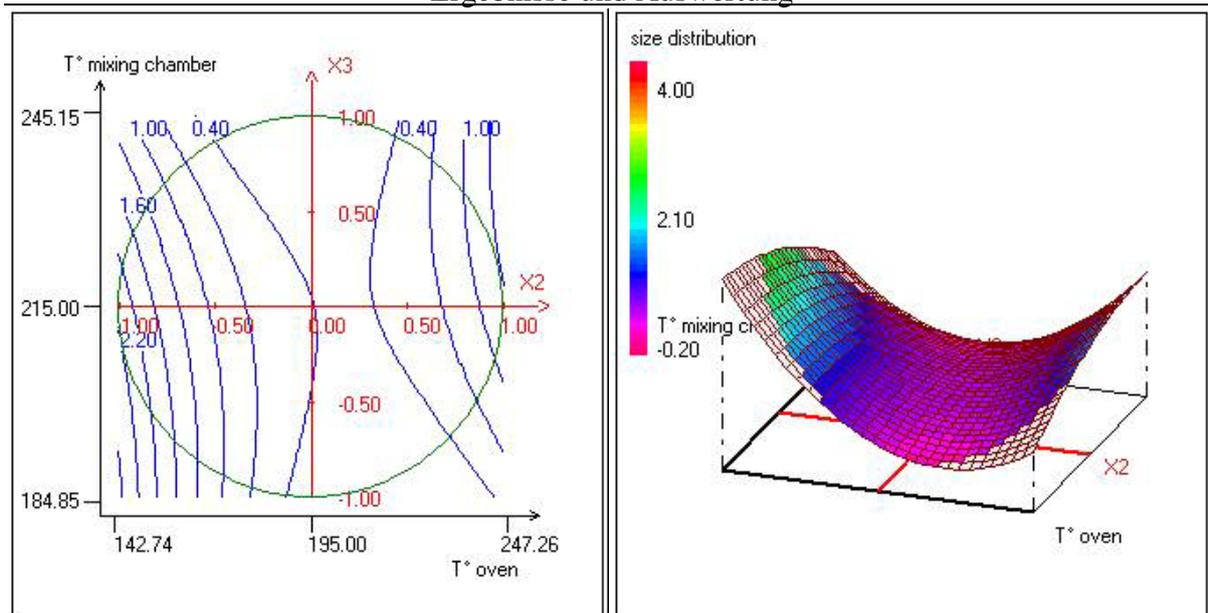


Abb. 136: 2D und 3D Darstellung der Größenverteilung in Abhängigkeit von der Mischchiptemperatur und der Ofentemperatur, Flussrate = 1.5 mL/min

Die Mischchiptemperatur besitzt verglichen mit der Ofentemperatur nur einen kleinen Einfluss auf die Größenverteilung, lässt jedoch auch hier erneut die Tendenz, bei Mischtemperaturen um 215 °C breitere Größenverteilungen zu bilden als bei höheren oder niedrigeren Mischtemperaturen, erkennen. Dieses zeigt sich im Knick der Ergebnislinien in diesem Temperaturbereich. Der Einfluss der Ofentemperatur dominiert jedoch deutlich und zeigt erneut durch Ausbildung einer Senke im 3D Diagramm die Existenz einer optimalen Ofentemperatur, die nur wenig von den übrigen Faktoren abhängig ist. Diese sollte nach Möglichkeit bei der CdSe-Synthese benutzt werden.

4.3.3.11.3 Vergleich Ergebnis für Größe und Größenverteilung

Mit Hilfe der in Kapitel 4.3.3.11.1 und der in Kapitel 4.3.3.11.2 gefundenen Gleichungen lassen sich für alle Variationen der drei untersuchten Einflussgrößen Flussrate, Mischchiptemperatur und Wachstumsofentemperatur mittlerer Durchmesser und Breite der Größenverteilung der produzierten CdSe-Nanopartikel berechnen. Sucht man die optimale Einstellung zur Produktion von CdSe-Nanopartikeln einer gegebenen Größe, so lassen sich durch Lösung dieser Gleichungen die bestmöglichen Produktionsbedingungen berechnen.

Möchte man einen Eindruck der zur Produktion geeigneten Bereiche bekommen, so ist dies am besten durch Vergleich der graphischen Darstellungen möglich. Hierzu sind in Abbil-

Abbildung 137 zeigt die 2D Diagramme, die für die Größe berechnet wurden, gezeigt. Zur Orientierung wurden in diese Diagramme Flächen integriert, die die Größenverteilung grob anzeigen. Innerhalb der grünen Flächen beträgt sie unter 0.7 nm, in den weißen Bereichen zwischen 0.7 und 1.1 nm und in den roten über 1.1 nm.

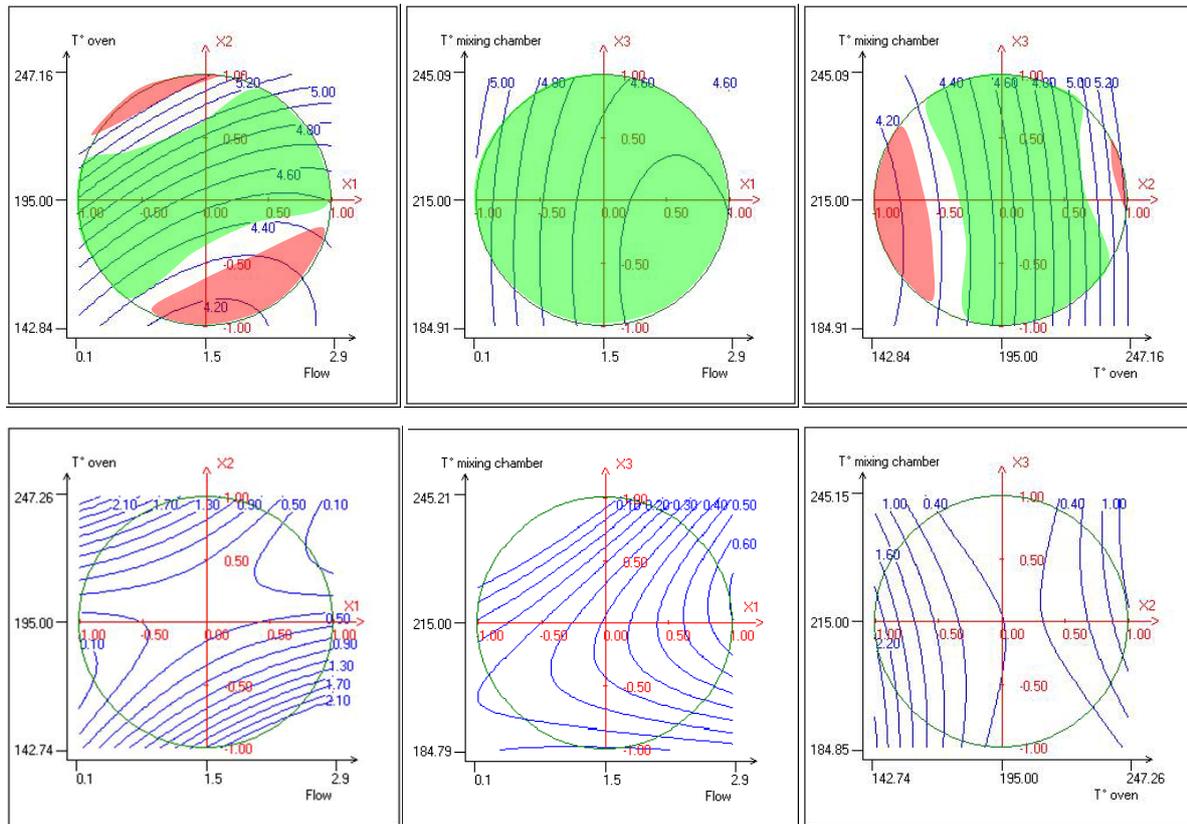


Abb. 137: Durchmesser und Größenverteilung zur Bestimmung der optimalen Einstellungen.

Es sollten zur Produktion nur die in Abbildung 137 grün markierten Bereiche gewählt werden.

Es fällt im Vergleich zur ersten Doehler-Untersuchung auf, dass ein größerer Teil des experimentellen Bereiches grün markiert ist, also CdSe-Nanopartikel mit günstiger Größenverteilung liefert. Dies liegt vor allem an der Festsetzung des Cd/Se-Verhältnisses auf einen nach der ersten Doehler-Untersuchung günstigen Wert von 0.15. Auch die Ofentemperatur besitzt einen großen Einfluss und zeigt einen für die Größenverteilung optimalen Bereich um 200 °C. Dies lässt sich gut daran erkennen, dass der gesamte experimentelle Bereich im X1X3-Diagramm grün markiert ist, da bei Fixierung sowohl des Cd/Se-Verhältnisses als auch der Wachstumstemperatur bei geeigneten Werten nur noch Nanopartikel mit enger Größenverteilung erzeugt werden. Die Flussrate besitzt zwar einen erkennbaren Einfluss auf die

Partikelgröße, der erhoffte breitere Größenbereich bleibt jedoch aus. Mit den hier abgebildeten Möglichkeiten sind Partikelgrößen von 4.1 bis 5.2 nm bei akzeptabler Größenverteilung realisierbar.

Auch hier zeichnet sich wie zuvor der große Einfluss der Wachstumstemperatur auf Größe und Größenverteilung ab. Eine geeignete Wahl der Ofentemperatur sollte zur CdSe-Nanopartikelproduktion unbedingt berücksichtigt werden.

4.3.3.11.4 Berechnung der relativen Fluoreszenz-Quantenausbeute

Folgende Werte für die Koeffizienten wurden berechnet:

Tab. 19: berechnete Koeffizienten

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
0.96	0.46	0.33	0.53	-0.14	2.55	0.09	0.05	0.17	0.42

Durch folgende Gleichung unter Benutzung der kodierten Variablen lässt sich die Größe der CdSe-Nanopartikel für jede Kombination der drei untersuchten Einflussfaktoren innerhalb des experimentellen Bereichs vorausberechnen:

$$Y_c = 0.96 + 0.46X_1 + 0.33X_2 + 0.53X_3 - 0.14X_1^2 + 2.55X_2^2 + 0.09X_3^2 + 0.05X_1X_2 + 0.17X_1X_3 + 0.42X_2X_3$$

Dieses Modell besitzt im Bezug auf die ermittelten experimentellen Daten eine Signifikanz von 0.802. Ein Wert von unter 1 bedeutet zum einen eine große Sicherheit der berechneten Größen. Andererseits bedeutet er auch eine hohe Reproduzierbarkeit der produzierten Größen der Nanopartikel und somit eine annähernde Unabhängigkeit des Ergebnisses von äußeren Faktoren. Es fällt jedoch auf, dass die Anpassung der Fluoreszenzintensitäten der Partikel den größten Fehler aufweist. Offenbar ist dieser Wert nur ungenauer zu bestimmen.

Die folgenden 2D und 3D Diagramme wurden mit Hilfe dieser Gleichung berechnet und zeigen die relative Quantenausbeute als Höhenlinien in den 2 D Diagrammen bzw. als Höhe in

den 3D Darstellungen. Eine sichere Vorhersage der Quantenausbeute ist nur im experimentellen Bereich, gekennzeichnet durch einen grünen Kreis, gewährleistet.

Fixiert man die Mischtemperatur auf den Startwert, so folgt:

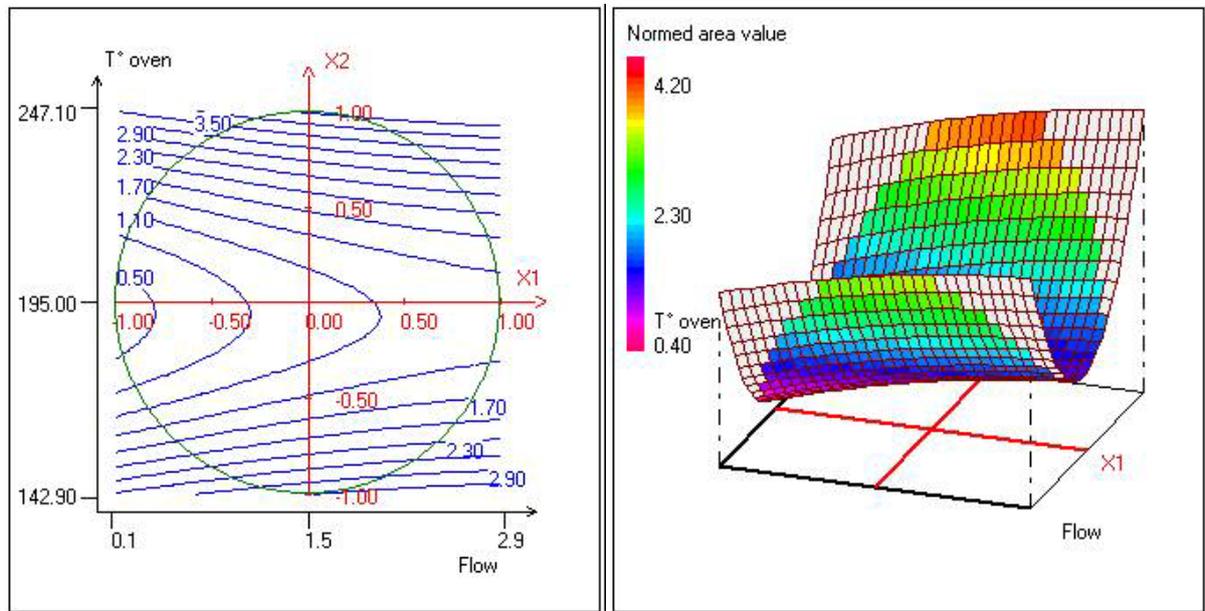


Abb. 138: 2D und 3D Darstellung der relativen Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Ofentemperatur und der Flussrate, Mischtemperatur = 215 °C

In Abbildung 138 ist deutlich die Bildung eines Korridors zu sehen. Offenbar führt eine Ofentemperatur von etwa 195 °C zur Bildung von CdSe-Nanopartikeln mit besonders niedrigen relativen Quantenausbeuten (zwischen 0.5 und 1.3), während besonders hohe bzw. besonders tiefe Ofentemperaturen zu großen relativen Quantenausbeuten (bis zu 4) führen. Die Flussrate besitzt hierauf kaum Einfluss, was gut an der geringen Neigung der Fläche in der 3D-Darstellung in X1-Richtung zu sehen ist.

Fixiert man die Ofentemperatur auf den Startwert, so folgt:

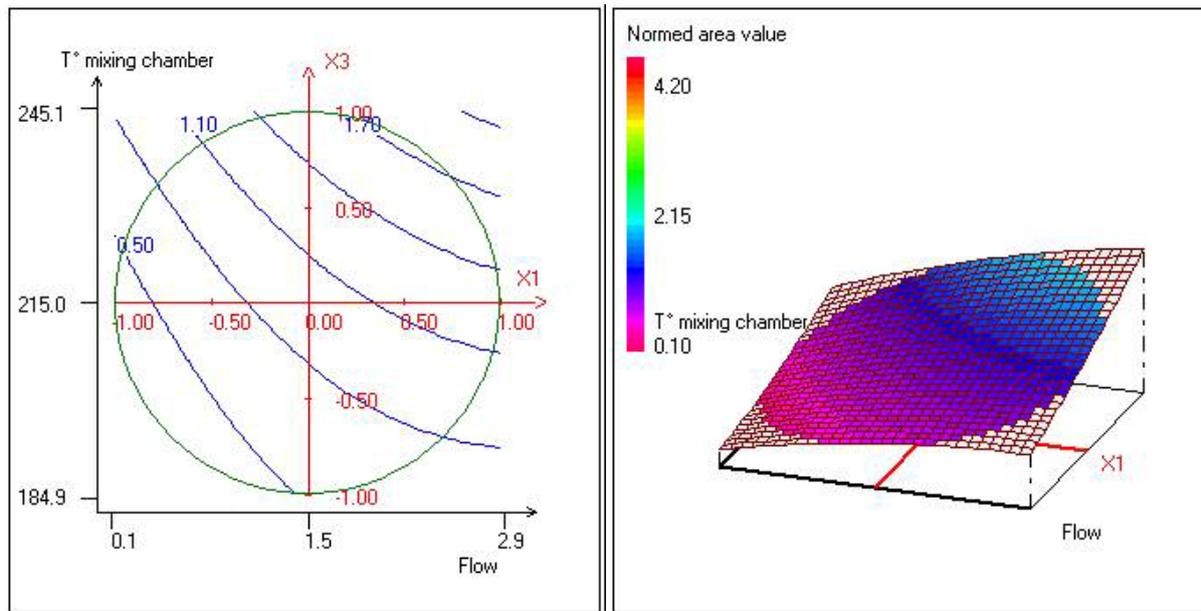


Abb. 139: 2D und 3D Darstellung der relativen Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Mischkammertemperatur und der Flussrate, Ofentemperatur = 195 °C

In diesem Bereich findet keine allzu große Veränderung der relativen Quantenausbeuten statt, sie variieren zwischen etwa 0.3 und 1.7. Der Einfluss beider Parameter scheint ähnlich groß zu sein, da die Ergebnislinien im 2D-Diagramm fast einen Winkel von 45° einnehmen. Hierbei produzieren geringe Flussraten und geringe Mischkammertemperaturen CdSe-Nanopartikel mit geringen Quantenausbeuten, während hohe Flussraten und hohe Mischkammertemperaturen die Quantenausbeute erhöhen.

Fixiert man die Flussrate auf den Startwert, so folgt Abbildung 140. Auch in dieser Abbildung ist erneut der große Einfluss der Ofentemperatur auf die Quantenausbeute zu sehen. Während bei Ofentemperaturen um die 195 °C eher geringe Quantenausbeuten erreicht werden, steigen diese bei höheren oder geringeren Ofentemperaturen an. Der Einfluss der Mischkammertemperatur erscheint hingegen nur gering zu sein.

CdSe Nanopartikel

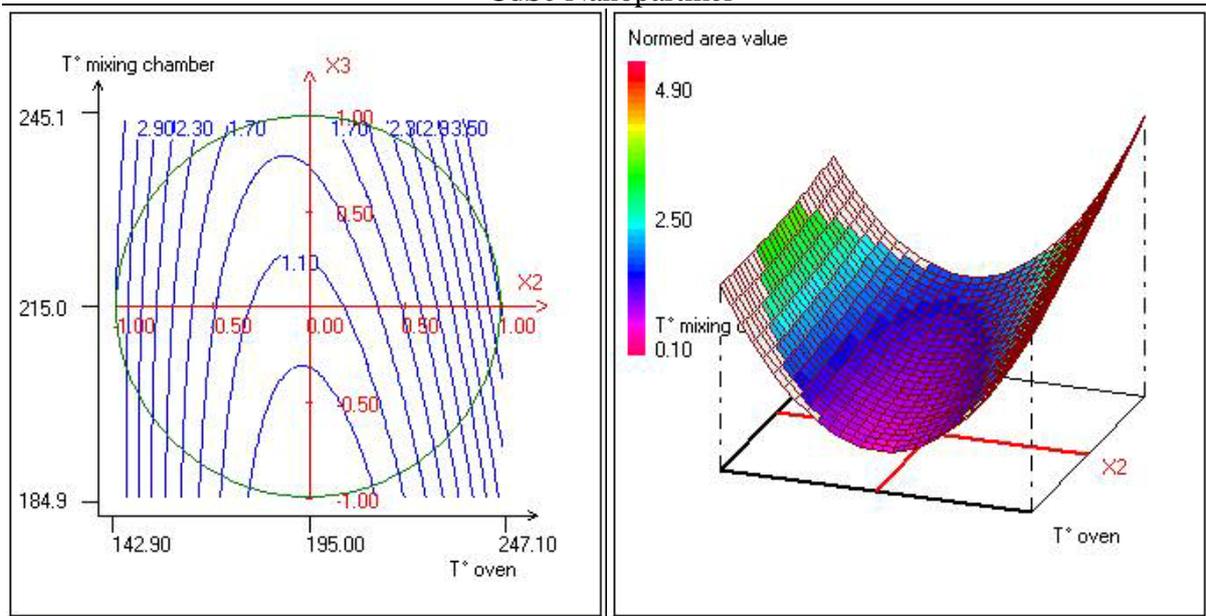


Abb. 140: 2D und 3D Darstellung der relativen Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Mischchiptemperatur und der Ofentemperatur, Flussrate = 1.5 mL/min

Vergleicht man die Resultate der Quantenausbeuteberechnung mit denen der Größenverteilung so fällt auf, dass beide zu sehr ähnlichen Resultaten geführt haben. Offenbar besitzen gerade die Proben mit breiter Größenverteilung eine hohe Quantenausbeute, während die Proben mit einer schmalen Größenverteilung nur mit einer geringen relativen Quantenausbeute aufwarten können. Dieser Zusammenhang erfordert weitere Untersuchung und sollte in weiterführenden Arbeiten näher erforscht werden.

4.4 NiPt-Nanopartikel

Um die allgemeine Anwendbarkeit des entwickelten Flusssystems für die Synthese von Nanopartikel auf „*hot injection*“ Basis zu testen, sollte neben dem Halbleitermaterial CdSe noch eine andere Klasse der Kolloide produziert werden: magnetische Nanopartikel.

Als Beispiel für diese Klasse wurden NiPt-Nanopartikel gewählt.

4.4.1 Materialeigenschaften

Bei Nickel-Platin handelt es sich nicht um einen Stoff mit genauer stöchiometrischer Zusammensetzung, sondern um eine Legierung, die in allen Mischverhältnissen auftreten kann. So lautet die korrekte Bezeichnung auch $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ mit $0 < x < 1$.^[25] Zur Übersichtlichkeit soll im Folgenden jedoch NiPt als Bezeichnung verwandt werden. Auch die Materialeigenschaften hängen von dem genauen Mischverhältnis ab und können daher allgemein nicht angegeben werden. Es handelt sich jedoch um eine Substanz, die ab einem bestimmten Anteil Nickel (etwa ab 50%) unterhalb der Blockierungstemperatur (etwa 6 K) ferromagnetisch wird.^[25] Neben seinen magnetischen besitzt dieser Stoff zudem katalytische Eigenschaften, was seinen Einsatz z. B. in Brennstoffzellen interessant macht.^[25]

4.4.2 Entwicklung einer geeigneten Synthese

Die Synthese der NiPt-Nanopartikel wurde ebenfalls im Arbeitskreis von Prof. Weller durch K. Ahrenstorf entwickelt.^[95] Sie basiert auf der „*hot injection*“ Technik und verwendet Nickel(II)-acetat und Platin(II)-acetylacetonat als Precursorverbindungen. Als Stabilisatoren fungieren Ölsäure und Oleylamin wie bereits bei der CdSe-Nanopartikelsynthese. Als Reduktionsmittel wird 1,2-Hexadecandiol zugesetzt, Diphenylether dient als Lösungsmittel für das Nickel(II)-acetat, Dichlorbenzol für das Platin(II)-acetylacetonat.

Mit Hilfe dieser Synthese konnten die Probe in Abbildung 141 synthetisiert werden. Anhand der Reflexlagen im Röntgendiffraktogramm konnten die Nanopartikel eindeutig NiPt zugeordnet werden. Abbildung 141 zeigt die Zuordnung der Reflexe zu den entsprechenden [hkl]-Werten der Netzebenen. Der Durchmesser errechnet sich mit Hilfe der Debye-Scherrer Gleichung zu 3.5 nm.

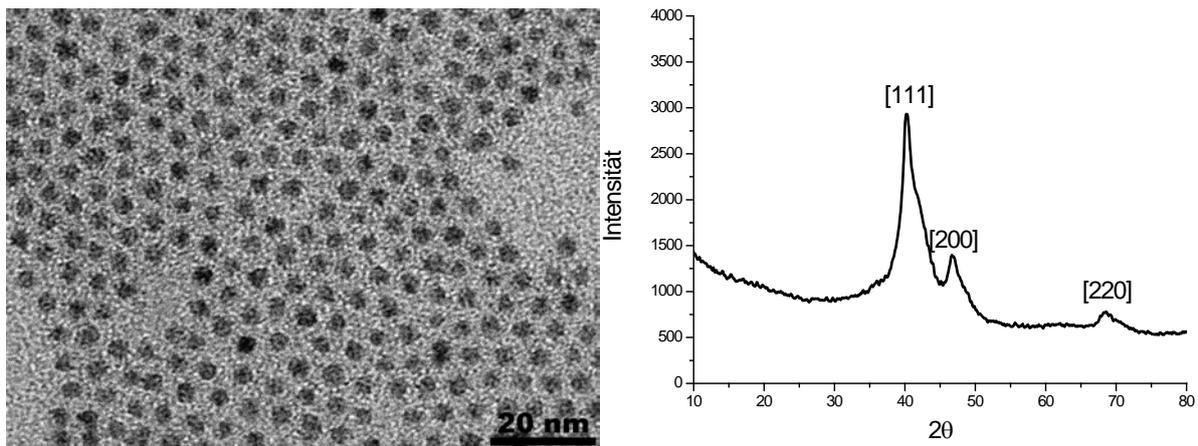


Abb. 141: TEM-Aufnahme (Vergrößerung 1/200k) und Röntgendiffraktogramm einer NiPt-Probe

Diese Synthese eignet sich daher hervorragend, um sphärische NiPt-Nanopartikel im Kolben zu synthetisieren. Um sie im kontinuierlich betriebenen Reaktor anzuwenden, bedarf es jedoch einiger Modifikationen. So ist zum einen das gewählte Lösungsmittel Diphenylether bei Raumtemperatur fest. Zwar befindet sich der Schmelzpunkt mit 28 °C nur wenig höher, die Gefahr einer Verstopfung der Zuleitungen durch Erstarren des Lösungsmittels ist jedoch groß. Zum anderen löst sich das Platin(II)-acetylacetonat in der angegebenen Konzentration erst unter Wärme im Dichlorbenzol. Bei Temperaturen unter 50 °C fällt das Platin(II)-acetylacetonat wieder aus und bildet einen farblosen Niederschlag. Beide Probleme müssen vor der NiPt-Synthese im Reaktor gelöst werden.

4.4.2.1 Variation des Lösungsmittels

Zuerst soll versucht werden, eine bei Raumtemperatur flüssige Alternative zu dem bisher verwendeten Diphenylether als Lösungsmittel zu finden. Zu diesem Zweck wurde in der Synthese nacheinander der Diphenylether durch Dodecylen, Squalan und Squalen ersetzt.

Abbildung 142 zeigt TEM-Aufnahmen aller drei Proben nach einer Reaktionszeit von einer Stunde:

Ergebnisse und Auswertung

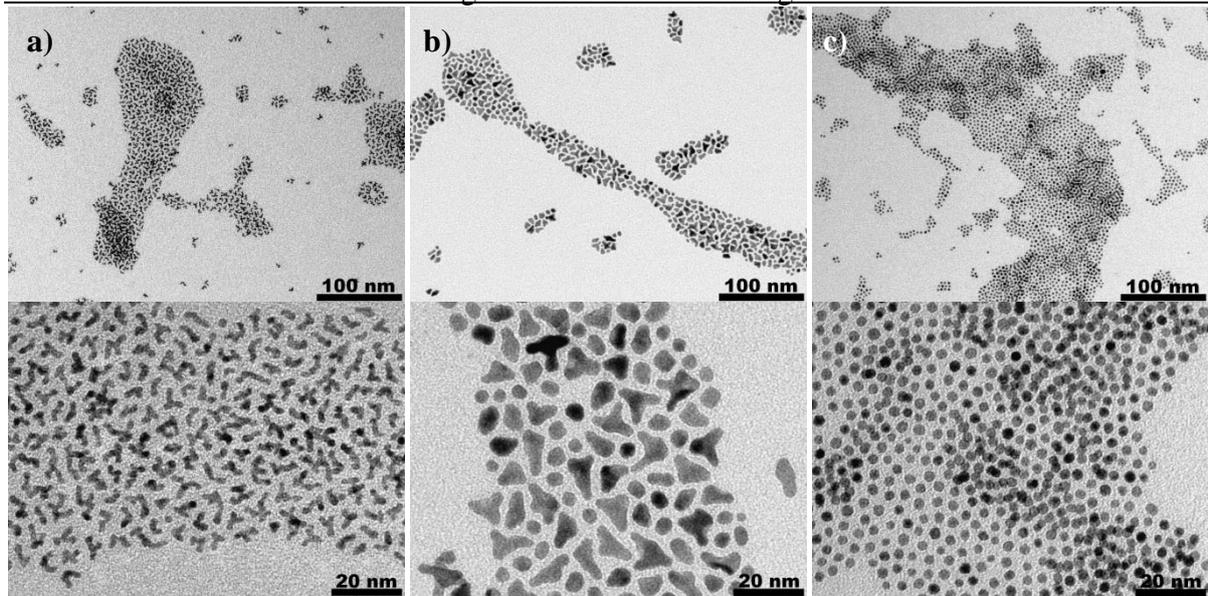


Abb. 142: TEM-Bilder von NiPt-Nanopartikeln, synthetisiert mit 1-Dodecen (a), Squalan (b) und Squalen (c), obere Reihe 50k-fache Vergrößerung, untere Reihe 200k-fache Vergrößerung

Wie in Abbildung 142a zu sehen, verursacht die Verwendung von 1-Dodecen die Bildung von nicht sphärischen Partikeln. Es bilden sich unregelmäßig geformte elongierte Partikel, die auch in ihrer Anordnung wenig Ordnung erkennen lassen. 1-Dodecen ist offenbar nicht ohne weitere Anpassungen imstande, dass Diphenylether zu ersetzen.

Wird Squalan verwendet, so bilden sich deutlich größere Partikel. Neben einigen sphärischen Partikeln mit Durchmessern um die 4 nm bilden sich auch größere Einheiten mit unregelmäßiger Form. In höheren Vergrößerungen hat es den Anschein, als ob sich diese Partikel durch Zusammenwachsen der kleineren sphärischen Partikel gebildet haben. Auch dieses Lösungsmittel scheint nicht in der Lage zu sein, die Funktion des Diphenylethers in der NiPt-Synthese zu ersetzen.

Verwendet man hingegen Squalen, so werden sphärische Nanopartikel mit einer Größe von 3 nm und enger Größenverteilung erhalten. Die Anordnung der Partikel auf dem Grid zeigt eine hexagonale Ordnung. Die Monolage ist jedoch keineswegs perfekt ausgebildet, so dass sich über der ersten Schicht an vielen Stellen noch weitere Lagen Nanopartikel angeordnet haben.

Von den untersuchten Nanopartikeln scheint lediglich Squalen in der Lage zu sein, das Diphenylether als Lösungsmittel in der NiPt-Synthese zu ersetzen. Die Lösung aus Squalen, Nickel(II)-acetat, Ölsäure und Oleylamin bleibt auch bei Raumtemperatur über lange Zeit stabil und erfüllt damit alle Anforderungen an eine Precursorlösung für die kontinuierliche Synthese.

4.4.2.2 Einstellung der Konzentrationsverhältnisse

Um das optimale Mischungsverhältnis von Platin(II)-acetylacetonat, Dichlorbenzol und Squalen zu finden, wurde eine bestimmte Menge der Platinverbindung vorgelegt, in der Wärme in Dichlorbenzol gelöst, mit Squalen verdünnt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Platinlösung sollte dabei halb so konzentriert wie die Nickellösung sein, um später NiPt-Nanopartikel mit großen Nickelanteilen herstellen zu können, da diese ausgeprägtere magnetische Eigenschaften besitzen.

Es wurde herausgefunden, dass eine Menge von 25 mL Dichlorbenzol benötigt wird, um 1 mmol Platin(II)-acetylacetonat auch bei Raumtemperatur in Lösung zu halten. Diese Lösung wurde dann mit 37.5 mL Squalen versetzt, um die gewünschte Konzentration einzustellen. Die so erhaltene Lösung bestehend aus Platin(II)-acetylacetonat, Dichlorbenzol und Squalen ist bei Raumtemperatur homogen und über einen längeren Zeitraum stabil. Sie erfüllt somit alle Anforderungen für eine kontinuierliche Synthese.

Um die Funktionalität dieser Lösungen zu testen, wurde anschließend eine batch-Synthese mit diesen Lösungen durchgeführt.

Folgende Nanopartikel wurden erhalten:

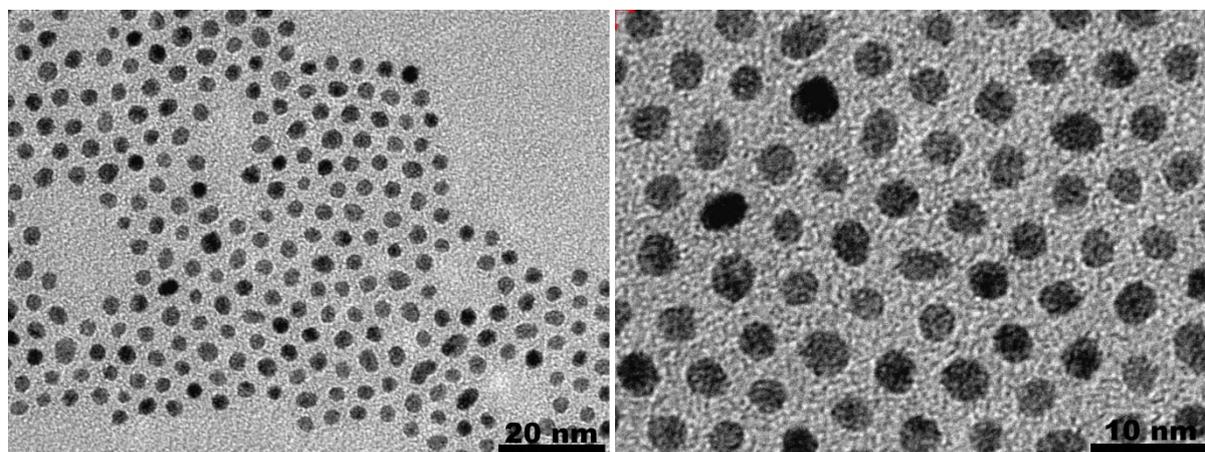


Abb. 143: TEM-Bilder der NiPt-Nanopartikel, batch-Synthese mit auf Reaktor angepassten Lösungen

Wie in Abbildung 143 zu sehen, ist auch unter diesen veränderten Synthesebedingungen die Herstellung von sphärischen NiPt-Nanopartikeln mit enger Größenverteilung möglich.

4.4.3 NiPt-Synthese im Reaktor

Mit den in Kapitel 7.2.3 beschriebenen Precursorlösungen konnte nun der Reaktor befüllt und die NiPt-Synthese versucht werden. Die ersten Versuche wurden in Reaktor 1 unternommen, d.h. die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vorgemischt und im Ofen schnell auf Reaktionstemperatur erhitzt. Die Proben wurden am Ausgang des Reaktors aufgefangen, aufgearbeitet und mittels TEM auf Größe sowie XRD auf Kristallinität analysiert.

4.4.3.1 Variation der Flussrate

Zuerst sollte der Einfluss der Flussrate untersucht werden. Hierzu wurde eine Reaktionstemperatur von 200 °C gewählt und das Ni/Pt-Verhältnis auf 2/1 eingestellt. Der Fluss wurde im Bereich von 0.05 mL/min bis 3 mL/min variiert, was einer Reaktionszeit von 30 min bis 30 s entspricht.

Die erhaltenen Partikeldurchmesser sind in Abbildung 144 gezeigt:

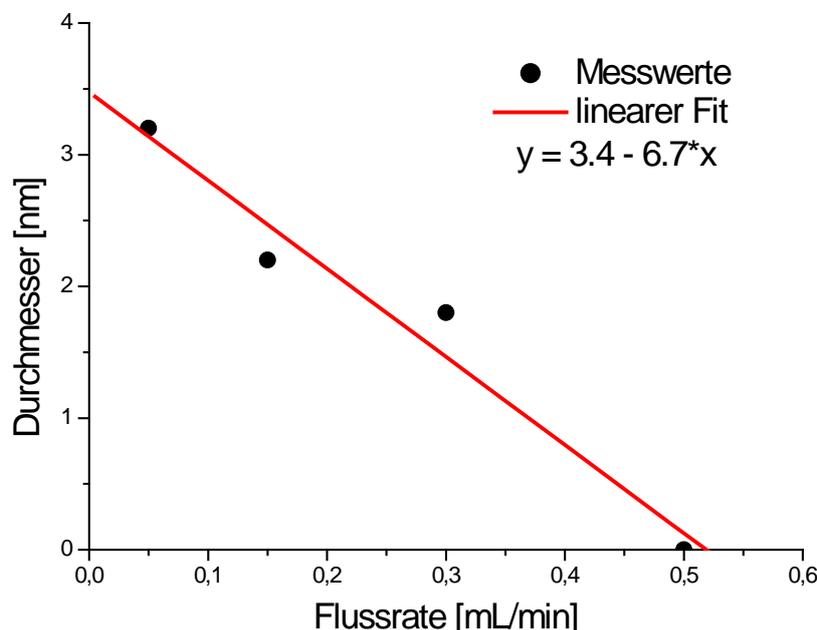


Abb. 144: Durchmesser der NiPt-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Flussrate

Die Partikel, die mit einer Flussrate von 0.5 mL/min und höher produziert worden sind, konnten nicht isoliert werden, sondern lösten sich wieder auf. Ihre Größe wird daher als 0 nm betrachtet, obwohl sie den Reaktor mit einem größeren Durchmesser verließen.

Es lässt sich erkennen, dass der Durchmesser mit sinkender Flussrate ansteigt. Unter diesen Bedingungen sind aber kaum größere Partikel als 3.5 nm selbst bei extrem langsamen Flussraten zu erwarten. Die kleinsten isolierbaren Nanopartikel besaßen einen Durchmesser von etwa 2 nm, kleinere Partikel waren instabil.

Die Größenverteilung wurde nicht bestimmt. Es ist allerdings festzustellen, dass keine der Proben die Qualität der batch-Synthese erreicht hatte. Die optimalen Bedingungen wurden offensichtlich noch nicht gefunden.

4.4.3.2 Variation der Reaktionstemperatur

Als nächster Parameter soll der Einfluss der Reaktionstemperatur untersucht werden. Hierzu wurde ein molares Ni/Pt-Verhältnis von 2/1 und eine Flussrate von 0.3 mL/min gewählt und die Temperatur zwischen 180 °C und 240 °C variiert.

Abbildung 145 zeigt die ermittelten Durchmesser der NiPt-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

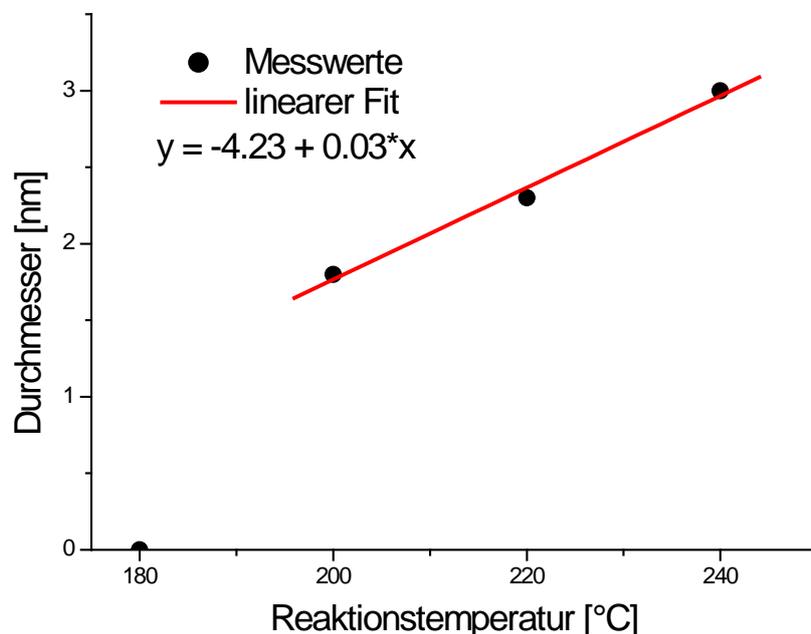


Abb. 145: mittlerer Durchmesser der NiPt-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Bei Reaktionstemperaturen von 180 °C und darunter fand keine Nukleation statt, die vermischten Precursorlösungen verließen den Reaktor farblos. Im Temperaturbereich von 200 °C

bis 240 °C ist ein Anstieg der Partikelgröße mit steigender Reaktionstemperatur zu sehen. Die erhaltenen Durchmesser liegen zwischen 2 und 3 nm.

Auch hier wurde die Größenverteilung nicht bestimmt. Keine der Proben erreicht jedoch die Qualität der batch-Synthese.

4.4.3.3 Variation des Ni/Pt-Verhältnisses

Um diesen Parameter zu untersuchen, wurden die Reaktionstemperatur auf 200 °C und die Flussrate auf 0.3 mL/min festgesetzt und das Ni/Pt Verhältnis zwischen 6/1 und 1/1 variiert.

Abbildung 146 zeigt den Einfluss auf den Partikeldurchmesser.

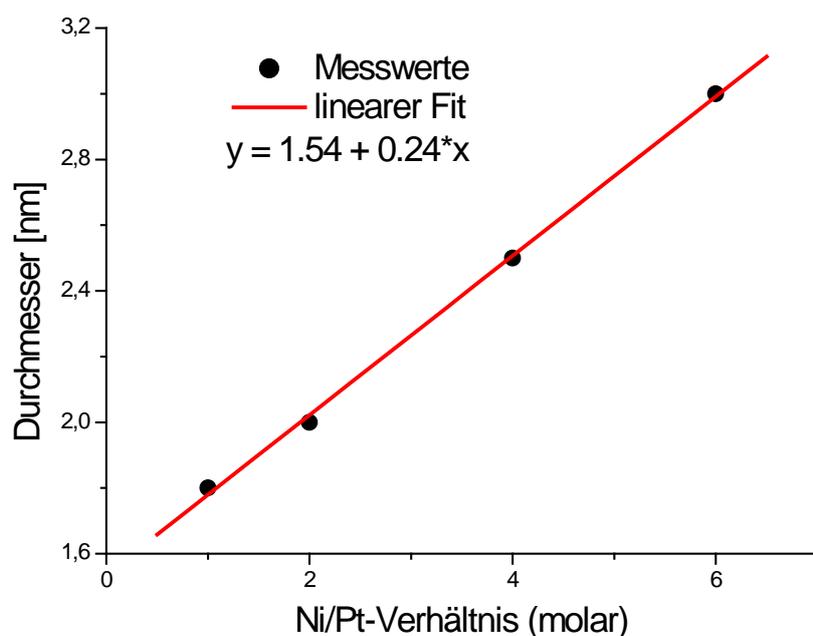


Abb. 146: mittlerer Durchmesser der NiPt-Nanopartikel in Abhängigkeit von dem Ni/Pt-Verhältnis

In Abbildung 146 zeigt sich eine Zunahme der Partikelgröße, je größer der Überschuss an Nickel gewählt wird. In dem untersuchten Konzentrationsverhältnis steigt der Durchmesser von knapp 2 auf 3 nm an. Fällt das Ni/Pt-Verhältnis unter 1, werden keine stabilen Nanopartikel mehr produziert.

Auch Form und Größenverteilung verbessern sich mit steigendem Nickelüberschuss. So stellen die mit einem Ni/Pt-Verhältnis von 6/1 produzierten Nanopartikel die qualitativ hochwertigsten dieser Vorversuche da. In Abbildung 147 sind zwei TEM Aufnahmen in unterschiedlicher Vergrößerung gezeigt.

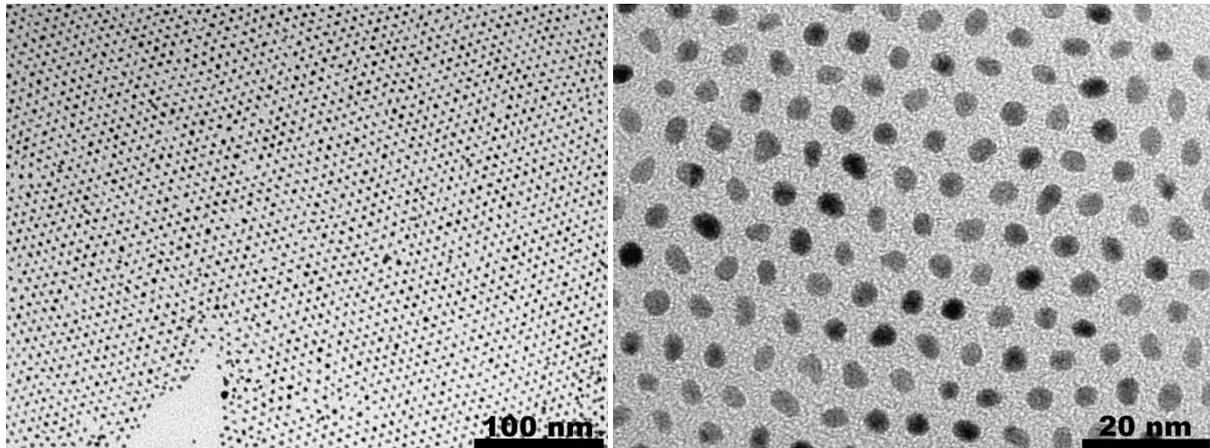


Abb. 147: TEM Bilder von im Reaktor produzierten NiPt-Partikeln, Flussrate = 0.3 mL/min, Reaktionstemperatur = 200 °C und Ni/Pt-Verhältnis = 6/1

Diese Partikel bilden über weite Bereiche des TEM-Grids eine Monolage mit hexagonaler Anordnung der Partikel. Die Partikel selbst sind sphärisch mit einem Durchmesser von 3 nm, zeigen jedoch zum Teil eine leichte Verzerrung zu ellipsoider Form.

4.4.3.4 Doehlert Netzwerk

Mit Hilfe der in Kapitel 4.4.3.1-3 gezeigten Vorversuche ist es möglich, die Einflussgrößen zu identifizieren und eine sinnvolle Variationsbreite festzulegen. Alle drei untersuchten Faktoren – Flussrate, Reaktionstemperatur und Ni/Pt-Verhältnis – beeinflussten die mittlere Größe. Die Größenverteilung, wenn auch nur qualitativ aus den TEM Aufnahmen abgeschätzt, wurde ebenfalls durch alle drei Faktoren beeinflusst.

Um Größe und Größenverteilung der produzierten NiPt-Partikel bei bestimmten Einstellungen vorausberechnen zu können und so die optimalen Einstellungen des Systems zur Produktion von NiPt-Nanopartikeln zu bestimmen, ist die Durchführung eines Doehlert-Netzwerkes im Rahmen einer Optimierung durch „experimental design“ notwendig.

Ergebnisse und Auswertung

Da alle drei Einflussgrößen signifikant zu sein scheinen, soll ein Dohlerlert Netzwerk mit drei Faktoren erstellt werden. Somit sind mindestens 12 Versuche notwendig. Da aber der Zentralpunkt viermal vermessen werden soll, ergeben sich 16 Experimente.

Tabelle 20 zeigt die Startwerte und Variationsbreiten der Einflussfaktoren.

Tab. 20: Startwerte und Variationsbreiten der untersuchten Faktoren

Variable	kod. Variable	Faktor	Einheit	Startwert	Variation
U1	X1	Temperatur	°C	210	20
U2	X2	Flussrate	mL/min	2.2	2.1
U3	X3	Ni/Pt*	%	50	36

* Das Ni/Pt-Verhältnis wird hier in % der Nickellösung an dem Gesamtreaktionsvolumen gemessen. Ein Startwert von 50% bedeutet ein Ni/Pt-Verhältnis von 2/1, die Variationsbreite bedeutet einen Messbereich zwischen 13/1 und 1/3.

Mit diesen Angaben wurden 16 Experimente berechnet. Diese sind in Tabelle 20 gezeigt. Die vier rot dargestellten Experimente sind Wiederholungsexperimente im Mittelpunkt des experimentellen Bereichs. Um Größe und Größenverteilung der produzierten NiPt-Nanopartikel zu bestimmen, wurden die Proben aufgearbeitet und mittels TEM vermessen. Diese Bilder wurden benutzt, um jeweils ein Größenhistogramm zu erstellen und mittlere Größe und Breite der Größenverteilung daraus zu bestimmen.

NiPt Nanopartikel

Tab. 21: für Doehlert-Netzwerk benötigte Experimente

Versuchs- Nummer	Reaktions- Temperatur	Flussrate	Ni/Pt- Verhältnis
	°C	°C	%
1	230.0	2.2	50.00
2	190.0	2.2	50.00
3	220.0	4.0	50.00
4	200.0	0.4	50.00
5	220.0	0.4	50.00
6	200.0	4.0	50.00
7	220.0	2.8	79.97
8	200.0	1.6	20.03
9	220.0	1.6	20.03
10	210.0	3.4	20.03
11	200.0	2.8	79.97
12	210.0	1.0	79.97
13	210.0	2.2	50.00
14	210.0	2.2	50.00
15	210.0	2.2	50.00
16	210.0	2.2	50.00

Ergebnisse und Auswertung

Tab. 22: gemessene Größe und Größenverteilung der Partikel

Versuchs- Nummer	Partikel- größe [nm]	Größen- verteilung [nm]	Versuchs- Nummer	Partikel- größe [nm]	Größen- verteilung [nm]
1	2.68	0.76	9	5.19	1.83
2	5.05	1.77	10	3.02	0.75
3	3.88	1.17	11	0.52	0.99
4	2.96	1.10	12	3.58	0.65
5	3.39	0.73	13	2.64	0.79
6	3.36	1.05	14	3.16	0.71
7	3.51	0.71	15	2.70	0.66
8	2.69	0.72	16	2.88	0.70

Aus diesen Messwerten kann nun mit Hilfe der NEMROD[®]-Software ein Regressionsmodell berechnet werden, das die experimentell ermittelten Ergebnisse beschreibt. Diesem Modell liegt im Falle eines Doehlert-Netzwerkes die Annahme einer nicht linearen Gleichung 2. Ordnung zu Grunde, die das Experiment beschreiben kann. Bei drei Variablen lautet sie:

$$Y_c = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

Hierbei ist Y_c die Antwort des Systems, X_i die Einflussfaktoren in kodierten Variablen und b_i die Koeffizienten.

Diese Koeffizienten können nun mit Hilfe der NEMROD[®]-Software für die Teilchengröße und die Größenverteilung berechnet und somit können zwei Gleichungen aufgestellt werden, mit deren Hilfe Größe und Größenverteilung der Partikel vorausberechnet werden können.

4.4.3.4.1 Berechnung der mittleren Teilchengrößen

Folgende Werte für die Koeffizienten wurden berechnet:

Tab. 23: berechnete Koeffizienten

b_0	b_1	b_2	b_3	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
2.740	0.213	-0.166	-0.672	1.125	0.502	0.111	0.052	0.282	-0.676

Durch folgende Gleichung unter Benutzung der kodierten Variablen lässt sich die Größe der NiPt-Nanopartikel für jede Kombination der drei untersuchten Einflussfaktoren innerhalb des experimentellen Bereichs vorausberechnen:

$$Y_c = 2.740 + 0.213X_1 - 0.166X_2 - 0.672X_3 + 1.125X_1^2 + 0.502X_2^2 + 0.111X_3^3 + 0.052X_1X_2 + 0.282X_1X_3 - 0.676X_2X_3$$

Dieses Modell besitzt im Bezug auf die ermittelten experimentellen Daten eine Signifikanz von 3.39. Dieser Wert liegt zwar deutlich höher als die bei den CdSe-Untersuchungen ermittelten Signifikanzen, befindet sich allerdings immer noch in einem guten Bereich. So werden in der Regel alle Signifikanzen unter 5 als gut, alle unter 1 als sehr gut und alle unter 0.1 als hervorragend gewertet. Der Fehler dieser Berechnung und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sind daher immer noch zufriedenstellend.

Ein Grund für die schlechtere Reproduzierbarkeit wird in der Bestimmung der mittleren Größen und Größenverteilungen aus den TEM-Aufnahmen liegen. Diese Untersuchung lässt sich nicht in-situ durchführen wie die Messung der optischen Eigenschaften, sondern benötigt noch Aufarbeitungsschritte, bei denen das Ergebnis verfälscht werden kann. Sie wird auch nur an einer gemessen an der Gesamtzahl verschwindend geringen Zahl an Nanopartikeln durchgeführt. Zwar wurden pro Probe um die 1000 Partikel ausgezählt, um eine gewisse Repräsentativität zu gewährleisten. Trotzdem ist die Zahl dieser Teilchen verglichen mit der Gesamtzahl der Partikel in der Probe gering. Zusätzlich kann das Ergebnis noch durch gröbenselektive Effekte beim Eintrocknen der Probe auf dem Grid verändert worden sein.

Natürlich ist es auch möglich, dass diese Synthese nicht zu so reproduzierbaren Ergebnissen führt wie die CdSe-Synthese. Evtl. spielen auch hier Einflussfaktoren eine Rolle, die noch nicht identifiziert wurden.

Ergebnisse und Auswertung

Um das Ergebnis der Berechnung zu veranschaulichen, werden im Folgenden 2D und 3D Diagramme der Größenveränderungen im experimentellen Bereich gezeigt.

Fixiert man das Ni/Pt-Verhältnis auf den Startwert 2/1, so folgt:

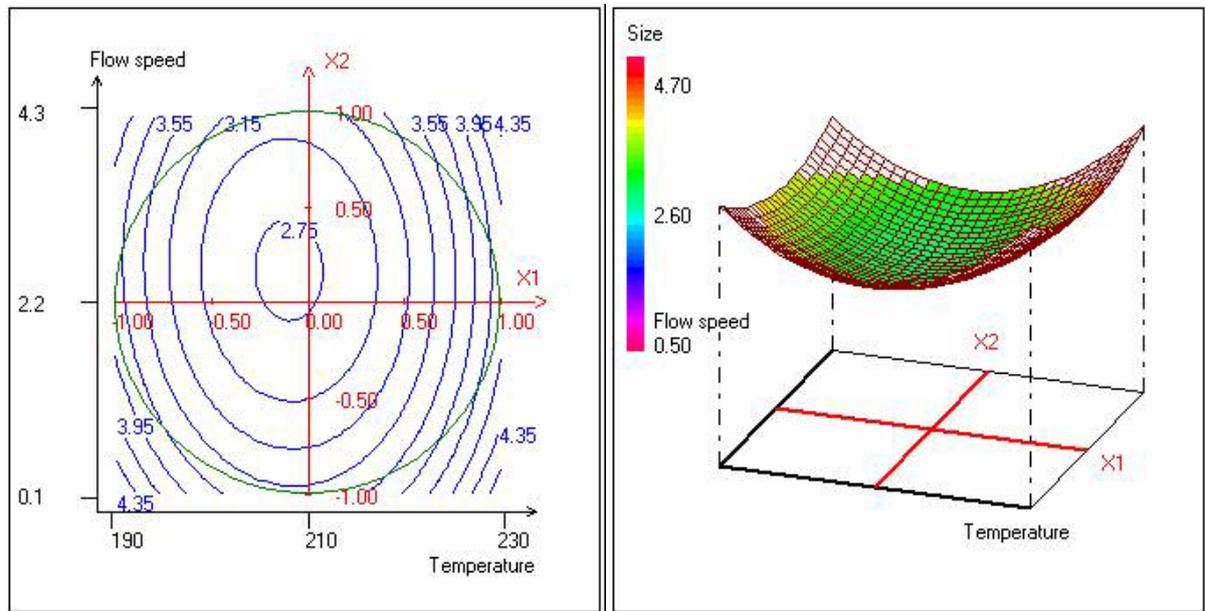


Abb. 148: 2D und 3D Darstellung der Größenveränderung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Flussrate, Nickel = 50%

Auffällig an der Veränderung der Größe im experimentellen Bereich sind die Bildung eines Minimums der Größe in der Mitte der Domäne und das Ansteigen der Größe in den äußeren Bereichen. Sowohl das Erhöhen als auch das Verringern der Flussrate und der Reaktionstemperatur haben das Ansteigen des mittleren Partikeldurchmessers zur Folge. Zwar steigert das Erhöhen der Reaktionstemperatur die mittlere Größe stärker als das Absenken der Temperatur und das Vermindern der Flussrate stärker als das Erhöhen, trotzdem ist ein Anstieg der Partikelgröße auch bei der gegenteiligen Aktion deutlich zu sehen. Dieser Effekt wurde bei CdSe-Nanopartikeln nicht beobachtet.

Variiert man nun den Nickelgehalt, so ändern sich die Partikelgrößen.

NiPt Nanopartikel

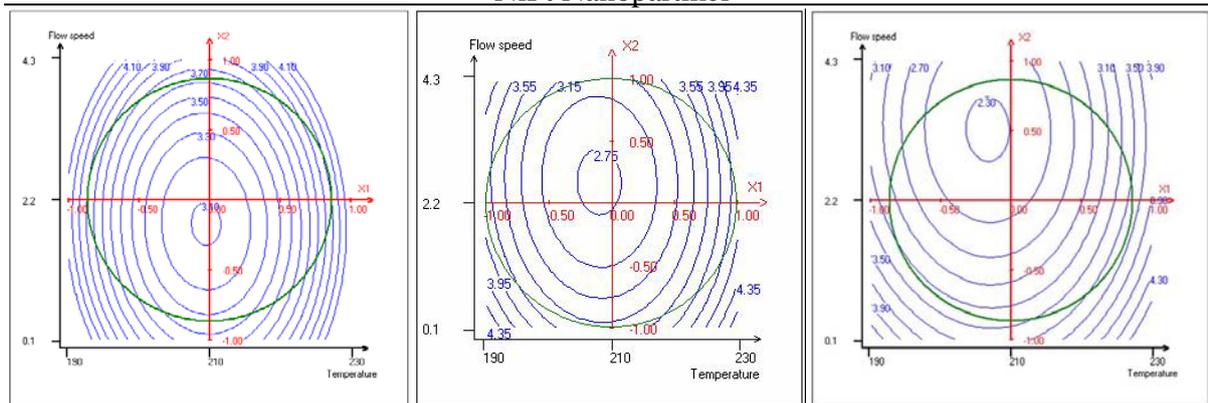


Abb. 149: 2D Darstellungen der Größenveränderung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Flussrate für 31% Nickellösung (a), 50% Nickellösung (b) und 69% Nickellösung (c)

Wie in Abbildung 149 zu sehen, verschiebt sich das Minimum der Größe mit steigendem Nickelgehalt von mittleren Flussraten zu höheren. So wird bei einem Nickelgehalt von 31 %, also einem molaren Verhältnis von Ni/Pt = 1/1, das Größenminimum mit einer Flussrate von etwa 2 mL/min erreicht. Bei 50 % Nickellösung, also einem Verhältnis von Ni/Pt = 2/1, liegt das Minimum bei 2.7 mL/min, während sich bei 69 %, also einem Verhältnis von Ni/Pt = 4/1, das Minimum zu 3.3 mL/min verschoben hat. Die Temperatur ändert sich dabei kaum und liegt zwischen 210 °C und 206 °C.

Auch der minimal zu erreichende Wert verändert sich bei Variation des Nickelgehaltes. So liegt das Minimum der Größe bei einem Ni/Pt-Verhältnis von 1/1 unter diesen Bedingungen bei 3.1 nm, bei einem Ni/Pt-Verhältnis von 2/1 bei 2.8 nm und bei einem Ni/Pt-Verhältnis von 4/1 bei 2.3 nm. Im Gegensatz zu den Vorversuchen wird unter diesen Bedingungen eine Abnahme der mittleren Größe mit steigendem Nickelanteil beobachtet. Der Unterschied könnte darin begründet liegen, dass in den Vorversuchen die Nickelmenge erhöht und die Platinmenge konstant gehalten wurde, während hier sowohl Nickel- als auch Platinmengen verändert wurden, so dass die eingesetzte Gesamtstoffmenge einer geringeren Variation unterliegt. Der maximal zu erreichende Wert ist bei allen Variationen an der Grenze des experimentellen Bereiches angesiedelt und variiert nur wenig zwischen 4.0 nm bei einem Verhältnis von Ni/Pt = 31% und 3.6 nm bei Ni/Pt = 69%.

Fixiert man nun die Flussrate auf ihren Startwert, so folgt:

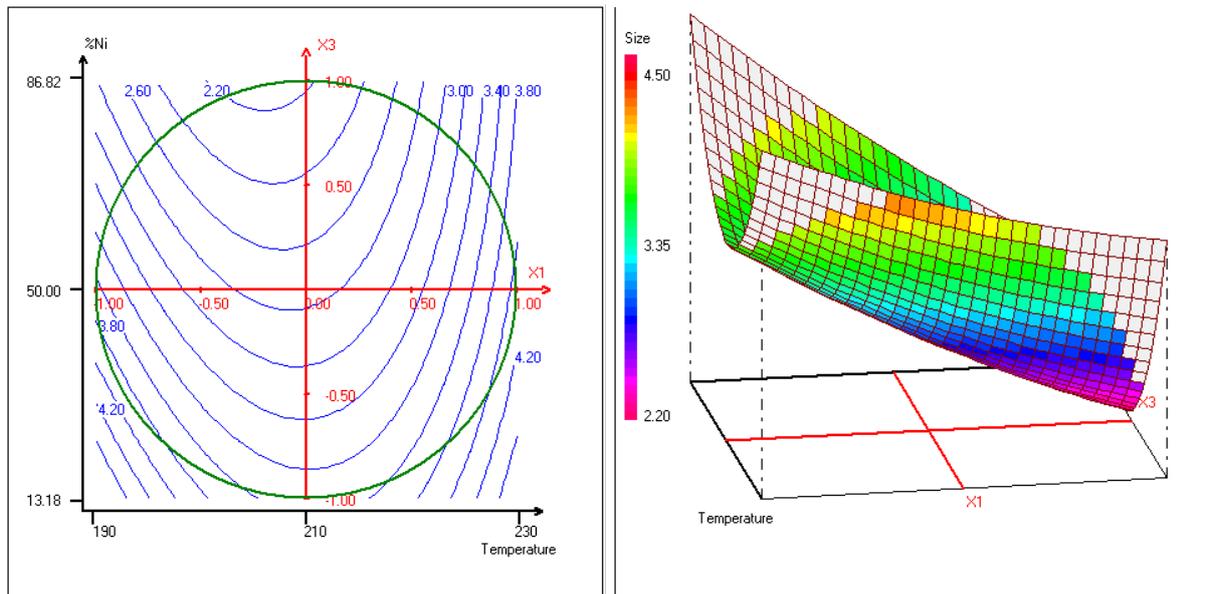


Abb. 150: 2D und 3D Darstellung der Größenveränderung in Abhängigkeit von dem Nickelgehalt und der Reaktionstemperatur, Flussrate = 2.2 mL/min

Auch in Abbildung 150 ist deutlich zu erkennen, dass bei einer Temperatur von unter diesen Bedingungen etwa 210 °C sich ein Minimum in der Nanopartikelgröße bildet. Dies ist vor allem in dem 3D Diagramm durch Bildung eines „Korridors“ zu erkennen. Auch das Ni/Pt-Verhältnis beeinflusst die Größe der Nanopartikel, hier bildet sich jedoch kein lokales Minimum heraus. Vielmehr ist zu erkennen, dass hohe Nickelüberschüsse zu kleineren Partikeldurchmessern führen, während Platinüberschüsse größere Partikel produzieren. Die Fläche im 3D Diagramm steigt in Richtung der X3-Achse recht kontinuierlich an, es bilden sich keine Minima im experimentellen Bereich.

Untersucht man auch diesen Zusammenhang bei unterschiedlichen Flussraten, so folgt, dass sich bei verschiedenen Flussraten der Einfluss der Reaktionstemperatur kaum ändert. Bei einem Nickelanteil von 50% variiert die mittlere Größe der Nanopartikel in allen drei Fällen bei einer Temperaturerhöhung von 190 °C auf 230 °C um etwa 1.0 nm. Die Flussrate beeinflusst den Einfluss der Nickelkonzentration jedoch stark. So bewirkt die im experimentellen Bereich maximal mögliche Konzentrationsvariation bei einer Reaktionstemperatur von 210 °C und einer Flussrate von 1.2 mL/min eine Größenveränderung um 0.6 nm. Dieselbe Variation bewirkt bei einer Flussrate von 2.2 mL/min eine Variation um 1.3 nm, bei einer Flussrate von

NiPt Nanopartikel

3.3 mL/min eine Variation um 1.8 nm. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 151 dargestellt.

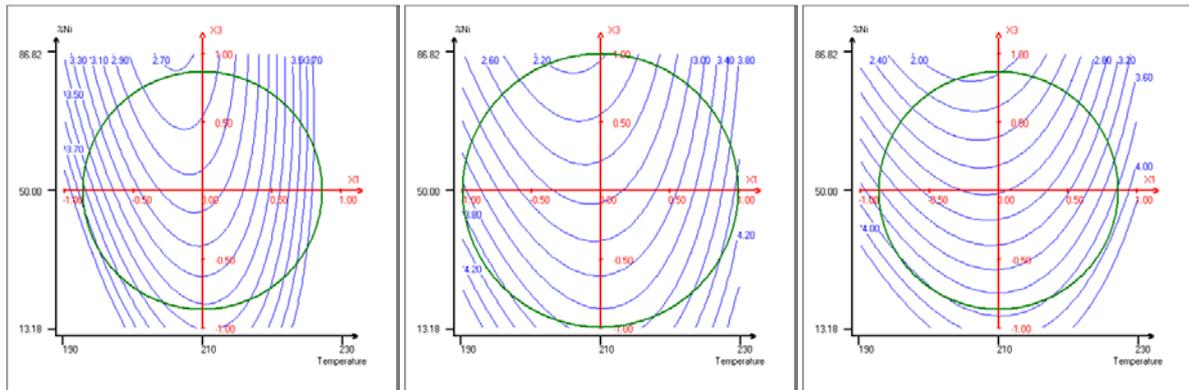


Abb. 151: 2D Darstellungen der Größenveränderung in Abhängigkeit von der Nickelmenge und der Temperatur, Flussrate = 1.2 mL/min (a), 2.2 mL/min (b) und 3.3 mL/min (c)

Höhere Flussraten vergrößern also den Einfluss des Konzentrationsverhältnisses, die Steigung der Fläche im 3D Diagramm würde zunehmen.

Fixiert man nun die Reaktionstemperatur auf ihren Startwert, so folgt:

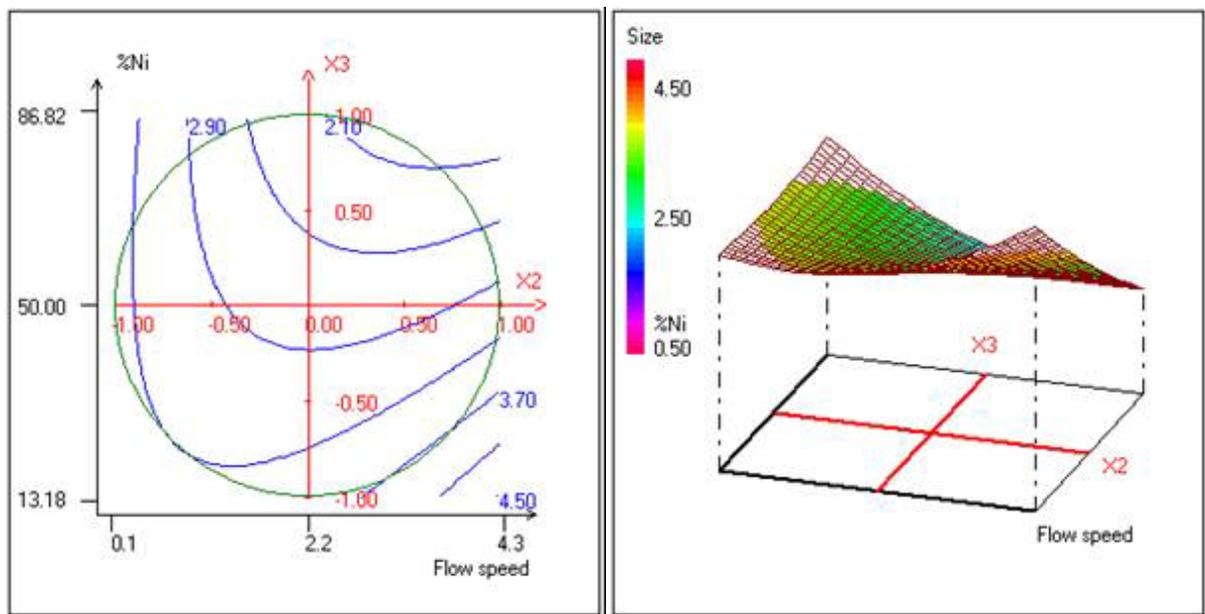


Abb. 152: 2D und 3D Darstellung der Größenveränderung in Abhängigkeit von dem Nickelgehalt und der Flussrate, Reaktionstemperatur = 210 °C

Deutlich ist der Einfluss beider Faktoren auf die Teilchengröße zu sehen. So dominiert bei hohen Flussraten der Einfluss des Nickelgehalts, während bei geringen Flussraten das Konzentrationsverhältnis fast keinen Einfluss mehr besitzt. Dies ist gut durch die bei hohen Flussraten fast parallel zur X₂-Achse, jedoch bei geringen Flussraten parallel zur X₃-Achse verlaufenden Ergebnislinien in Abbildung 152 zu sehen. In der Mitte des experimentellen Bereichs besitzen beide Größen einen Einfluss auf den Partikeldurchmesser.

Insgesamt variiert die Partikelgröße im experimentellen Bereich zwischen 2.1 und 4.0 nm. Dieses entspricht der in den Vorversuchen gefundenen Varianzbreite. Kleinere Partikel sind offensichtlich nicht stabil, während größere Partikel durch einen 1-Stufen-Wachstumsprozess unter diesen Bedingungen nicht gebildet werden. Hier wäre eine weitere Zugabe an Precursorlösung während der Wachstumsphase sinnvoll, wie es bereits im Kolben durchgeführt worden ist.^[25]

4.4.3.4.2 Berechnung der Größenverteilung

Folgende Werte für die Koeffizienten wurden berechnet:

Tab. 24: berechnete Koeffizienten

b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
0.717	-0.180	0.038	-0.194	0.548	0.212	0.147	0.283	-0.951	0.394

Durch folgende Gleichung unter Benutzung der kodierten Variablen lässt sich die Breite der Größenverteilung der NiPt-Nanopartikel für jede Kombination der drei untersuchten Einflussfaktoren innerhalb des experimentellen Bereichs vorausberechnen:

$$Y_c = 0.717 - 0.180X_1 + 0.038X_2 - 0.194X_3 + 0.548X_1^2 + 0.212X_2^2 + 0.147X_3^2 + 0.283X_1X_2 - 0.951X_1X_3 + 0.394X_2X_3$$

Dieses Modell besitzt im Bezug auf die ermittelten experimentellen Daten eine Signifikanz von 2.84. Auch dieser Wert ist größer als die für die CdSe-Größenverteilung berechneten Signifikanzen, liegt jedoch immer noch deutlich im akzeptablen Bereich (Signifikanz < 5). Da

die Breite der Größenverteilung ebenfalls aus den TEM-Aufnahmen bestimmt wurde, wäre eine große Abweichung zur Signifikanz der Größenberechnung auch nicht zu erwarten gewesen.

Um das Ergebnis der Berechnung zu veranschaulichen, werden im Folgenden 2D und 3D Diagramme der Größenverteilung im experimentellen Bereich gezeigt.

Fixiert man das Ni/Pt-Verhältnis auf den Startwert 2/1, so folgt:

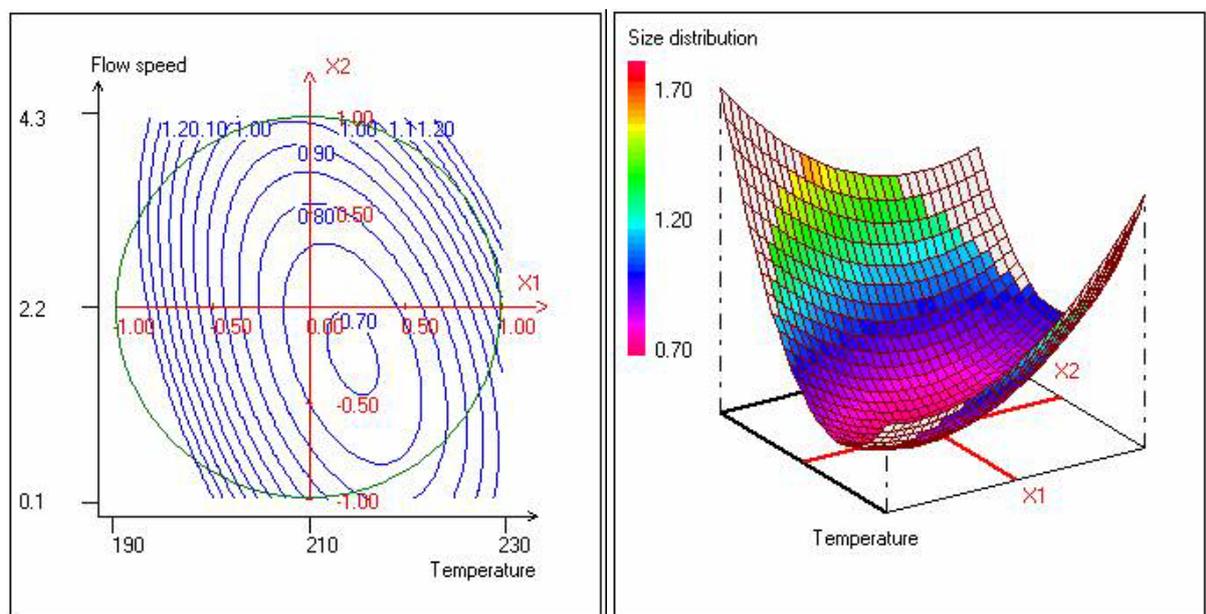


Abb. 153: 2D und 3D Darstellung der Größenverteilung in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur und der Flussrate, Nickel = 50%

Beide Faktoren besitzen einen Einfluss auf die Größenverteilung, der Einfluss der Reaktionstemperatur überwiegt jedoch den Einfluss der Flussrate, vor allem bei hohen (220 – 230 °C) und niedrigen (190 – 200 °C) Temperaturen. Im mittleren Temperaturbereich ist auch der Einfluss der Flussrate zu sehen. Beide Einflussgrößen besitzen einen optimalen Bereich, so dass sich ein Minimum für die Breite der Größenverteilung im experimentellen Bereich ausbildet. Dieses ist gut im 3D Diagramm von Abbildung 153 zu sehen. Es liegt unter diesen Bedingungen etwa bei einer Reaktionstemperatur von 214 °C und einer Flussrate von 1.7 mL/min. Verändert man diese Einstellungen, so steigt die Breite der Größenverteilung. Daher sollte nach Möglichkeit diese Einstellung für die Produktion von NiPt-Nanopartikeln genutzt werden.

Variiert man die Konzentrationsverhältnisse, so folgt:

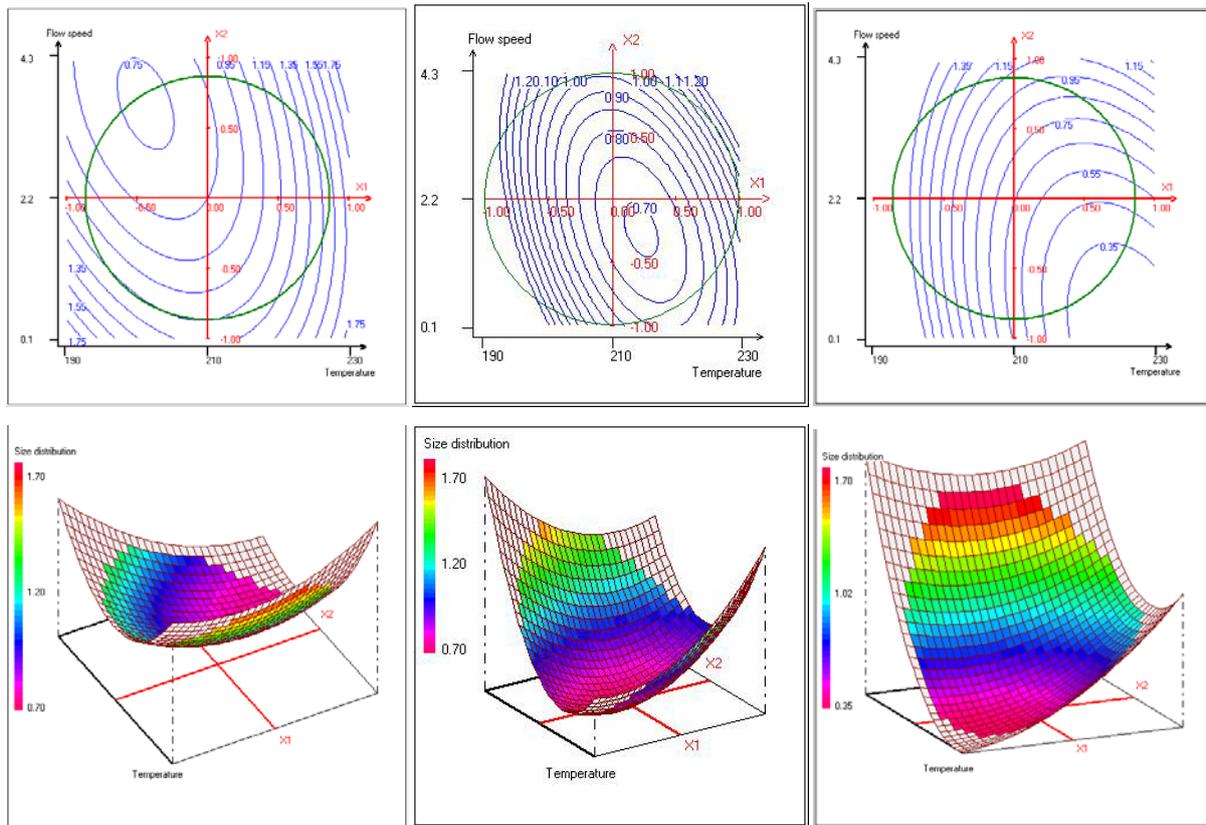


Abb. 154: 2D und 3D Darstellungen der Größenverteilung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Flussrate für 31% Nickellösung (a), 50% Nickellösung (b) und 69% Nickellösung (c)

Wie in Abbildung 154 zu sehen, besitzt das Ni/Pt-Verhältnis großen Einfluss auf die Größenverteilung. So wandert das Minimum der Breite der Größenverteilung von niedrigen Temperaturen und hohen Flussraten bei einem Verhältnis von 1/1 (200 °C, 3.5 mL/min) über mittlere Werte bei einem Verhältnis von 2/1 (215 °C, 1.7 mL/min) zu hohen Temperaturen und niedrigen Flussraten bei einem Verhältnis von 4/1. Im letzten Fall liegt das Optimum bereits außerhalb des experimentellen Bereiches. Gute Einstellungen innerhalb des experimentellen Bereiches wären eine Reaktionstemperatur von 220 °C und eine Flussrate von 0.8 mL/min. Diese Entwicklung lässt sich auch anschaulich in den 3D Diagrammen nachverfolgen. Verändert sich die bestmögliche Breite der Größenverteilung zwischen Ni/Pt = 1/1 und 2/1 kaum, so nimmt die Breite bei einem Nickelüberschuss von 4/1 deutlich ab. Hier können Werte von 0.35 nm im experimentellen Bereich erreicht werden. Jedoch verändert sich in diesem Fall die Größenverteilung auch innerhalb des experimentellen Bereiches am schnellsten, was an der sehr großen Steigung der Fläche im 3D Diagramm zu geringeren Reaktionstemperaturen hin zu erkennen ist.

Insgesamt ist zu sagen, dass zur Synthese von NiPt-Nanopartikeln eine auf das Konzentrationsverhältnis abgestimmte Kombination von Reaktionstemperatur und Flussrate benutzt werden sollte.

Fixiert man die Flussrate auf ihren Startwert, so folgt:

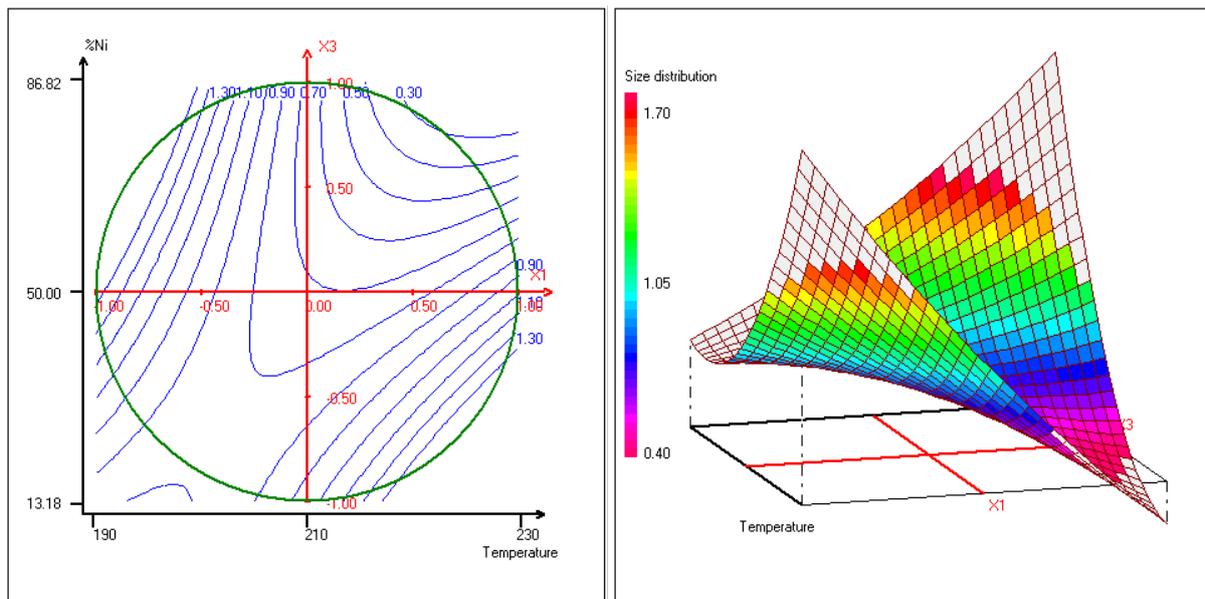


Abb. 155: 2D und 3D Darstellung der Größenverteilung in Abhängigkeit von dem Nickelgehalt und der Reaktionstemperatur, Flussrate = 2.2 mL/min

Sowohl die Nickelkonzentration als auch die Reaktionstemperatur beeinflussen die Qualität des Produktes. Der Einfluss der Temperatur überwiegt hierbei. Die besten Einstellungen liegen entlang eines „Korridors“, der durch den experimentellen Bereich verläuft. Innerhalb dieses „Korridors“ nimmt die Größenverteilung in Richtung auf hohe Nickelüberschüsse weiter ab, so dass die besten Werte bei etwa 220 °C und 77 % Nickellösung erreicht werden.

Untersucht man dieses Verhalten bei verschiedenen Flussraten, so lässt sich erkennen, dass die Flussrate die Lage des „Korridors“ kaum verändert, sehr wohl aber die Ausprägung des Minimums innerhalb des Korridors. Während bei hohen Flussraten die Fläche innerhalb dieses Bereiches nur eine geringe Wölbung aufweist, nimmt die Steigung innerhalb des „Korridors“ bei langsameren Flussraten deutlich zu. So sorgen bei niedrigen Flussraten hohe Nickelüberschüsse für deutlich bessere Ergebnisse. In diesem Bereich sind Werte um die 0.3 nm zu erreichen. Diese Werte sind bei höheren Flussraten nicht mehr zu erreichen. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 156 graphisch dargestellt.

Ergebnisse und Auswertung

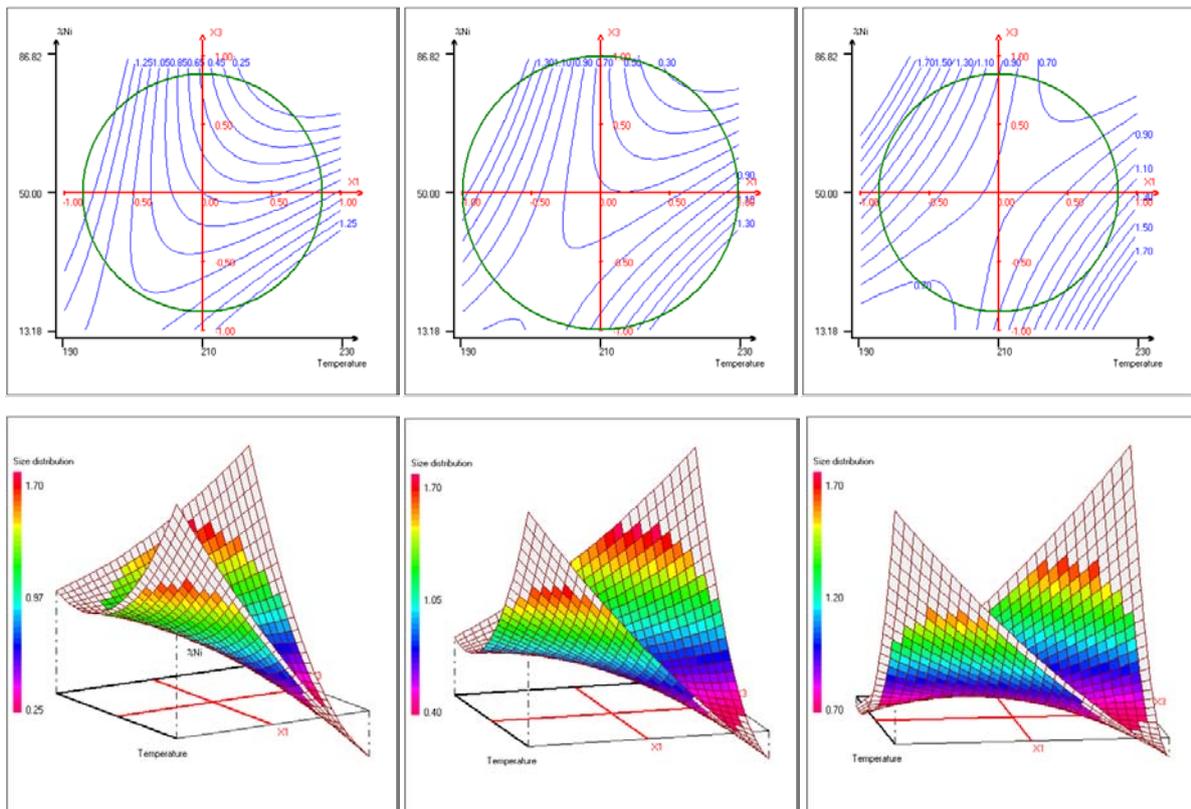


Abb. 156: 2D und 3D Darstellung der Größenverteilung in Abhängigkeit von dem Nickelgehalt und der Reaktionstemperatur, Flussrate = 1.2 mL/min (a), 2.2 mL/min (b) und 3.3 mL/min (c)

Fixiert man die Reaktionstemperatur auf ihren Startwert, so folgt:

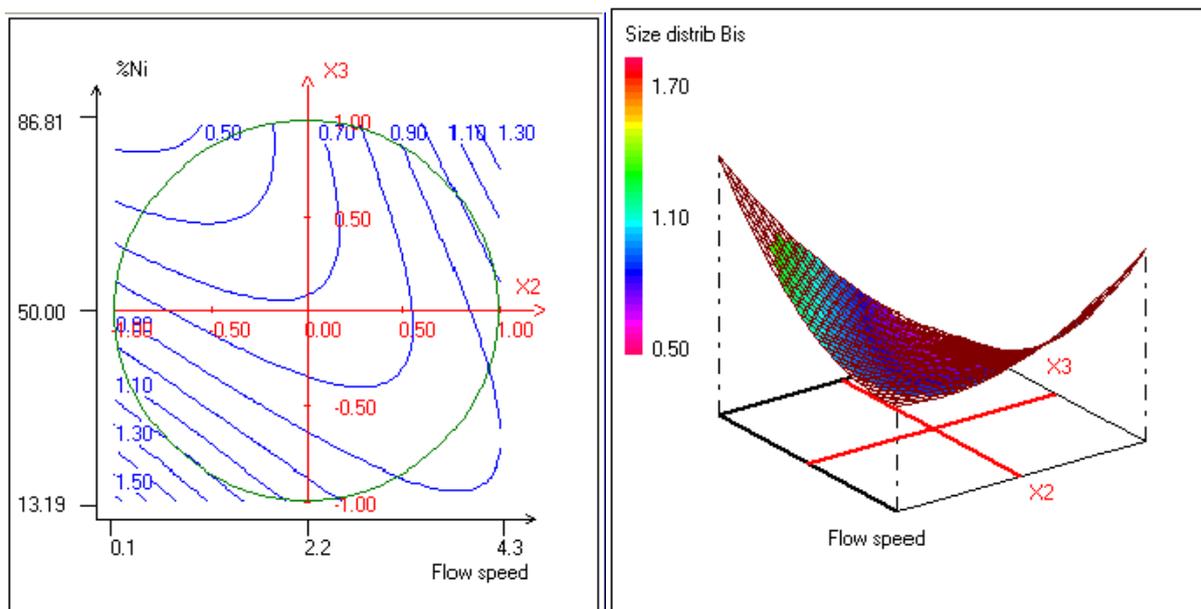


Abb. 157: 2D und 3D Darstellung der Größenverteilung in Abhängigkeit von dem Nickelgehalt und der Flussrate, Reaktionstemperatur = 210 °C

Bei einer Reaktionstemperatur von 210 °C werden die besten Größenverteilungen bei hohen Nickelgehalten und geringen Flussgeschwindigkeiten erhalten. Bei höheren Flussgeschwindigkeiten verschiebt sich das Optimum jedoch Nickelanteilen unter 50%.

4.4.3.4.3 Vergleich Ergebnis für Größe und Größenverteilung

Mit Hilfe der in Kapitel 4.4.3.4.1 und der in Kapitel 4.4.3.4.2 gefundenen Gleichungen lassen sich für alle Variationen der drei untersuchten Einflussgrößen Flussrate, Reaktionstemperatur und Ni/Pt-Verhältnis mittlerer Durchmesser und Breite der Größenverteilung der produzierten NiPt-Nanopartikel berechnen. Sucht man die optimale Einstellung zur Produktion von NiPt-Nanopartikeln einer gegebenen Größe, so lassen sich durch Lösung dieser Gleichungen die bestmöglichen Produktionsbedingungen berechnen.

Möchte man einen Eindruck der zur Produktion geeigneten Bereiche bekommen, so ist dies am besten durch Vergleich der graphischen Darstellungen möglich. Hierzu sind in Abbildung 158 erneut die 2D Diagramme, die für die Größe berechnet wurden, gezeigt. Zur Orientierung wurden in diese Diagramme Flächen integriert, die die Größenverteilung grob anzeigen. Innerhalb der grünen Flächen beträgt sie unter 0.7 nm, in den weißen Bereichen zwischen 0.7 und 1.1 nm und in den roten über 1.1 nm.

Ergebnisse und Auswertung

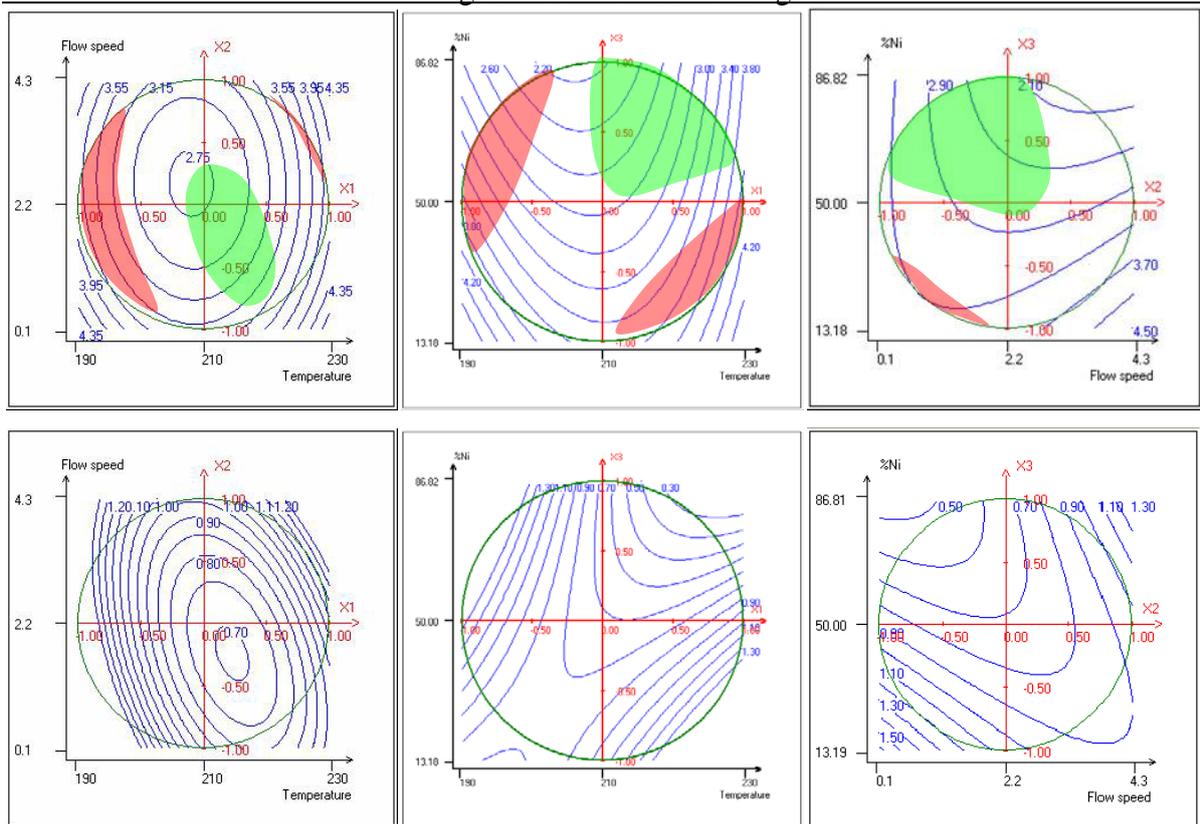


Abb. 158: Durchmesser und Größenverteilung zur Bestimmung der optimalen Einstellungen.

Sehr interessant ist auch die Veränderung der Lage des optimalen Bereiches bei Mischveränderung. Dies ist in Abbildung 159 dargestellt.

NiPt Nanopartikel

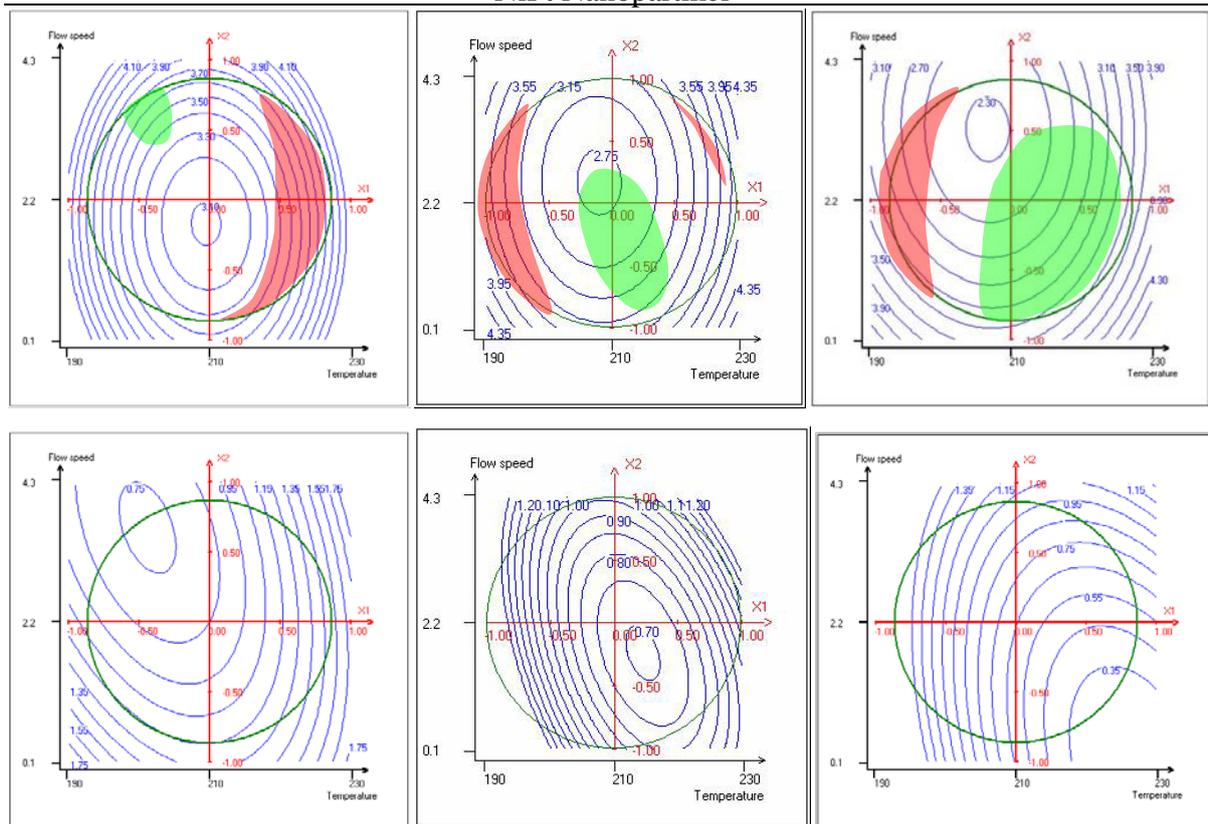


Abb. 159: Durchmesser und Größenverteilung zur Bestimmung der optimalen Einstellungen, Ni/Pt = 1/1 (a), 2/1 (b) und 4/1 (c)

In Abbildung 159 sind deutlich die Verschiebung und die Vergrößerung des optimalen Bereiches für die NiPt-Produktion bei Erhöhung des Ni/Pt-Verhältnisses zu erkennen. Da die Größe weniger stark beeinflusst wird, rücken so unterschiedliche Teilchengrößen in den nutzbaren Bereich. So lassen sich bei einem Verhältnis von Ni/Pt = 1/1 nur Teilchen mit einer mittleren Größe von 3.4 bis 3.7 nm mit hinreichender Größenverteilung produzieren, bei Ni/Pt = 2/1 hingegen solche mit 2.7 bis 3.4 nm. Da bei einer Einstellung von Ni/Pt = 4/1 jedoch Teilchen zwischen 2.4 und 3.6 nm mit zum Teil erheblich schmalere Größenverteilungen als zuvor produziert werden können, ist die Verwendung eines hohen Nickelüberschusses stets sinnvoll.

Abschließend ist zu sagen, dass die Produktion von NiPt-Nanopartikeln im Reaktor möglich ist. Alle drei Einflussgrößen – Flussrate, Reaktionstemperatur und Ni/Pt-Verhältnis – beeinflussen Größe und Größenverteilung. Durch Variation dieser Einflussfaktoren sind mittlere Größen zwischen 2.2 und 4.0 nm möglich. Mit hinreichender Größenverteilung sind mittlere Größen zwischen 2.4 und 3.6 nm zugänglich, vor allem mit hohen Nickelüberschüssen.

4.5 PbTe-Nanopartikel

Um auch die Anwendbarkeit des aufgebauten Reaktorsystems auf hoch reaktive und sehr sauerstoffsensible Reaktionen zu testen, sollte zusätzlich die Synthese von PbTe-Nanopartikeln im Reaktor durchgeführt werden.

4.5.1 Materialeigenschaften

Bei Bleitellurid handelt es sich um einen IV-VI-Halbleiter. Aufgrund der Bandlücke von 0.29 eV beim makroskopischen Festkörper handelt es sich bei den PbTe-Nanopartikeln um Substanzen mit einer Emission im NIR-Bereich.^[17,36]

IV-VI-Halbleitern besitzen zudem sowohl für das Exiton als auch für Elektron und Loch besonders große Bohrsche Radien.^[96] Bei diesen Stoffen kann daher schon bei relativ großen Teilchen die Auswirkung des Größenquantisierungseffektes beobachtet werden. Diese Materialien besitzen daher alle Vorteile nanokristalliner Stoffe – vor allem eine durch Teilchengröße einstellbare Bandlücke – jedoch mit deutlich geringerem Einfluss der Oberfläche, da das Verhältnis Oberflächenatome zu Atomen im Inneren stark von der Teilchengröße abhängt. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei Bleitellurid zu beobachten, da PbTe einen Exziton-Bohr-Radius von 152 nm besitzt.^[97] Ein Vergleich zu anderen Halbleitermaterialien zeigt Abbildung 160.

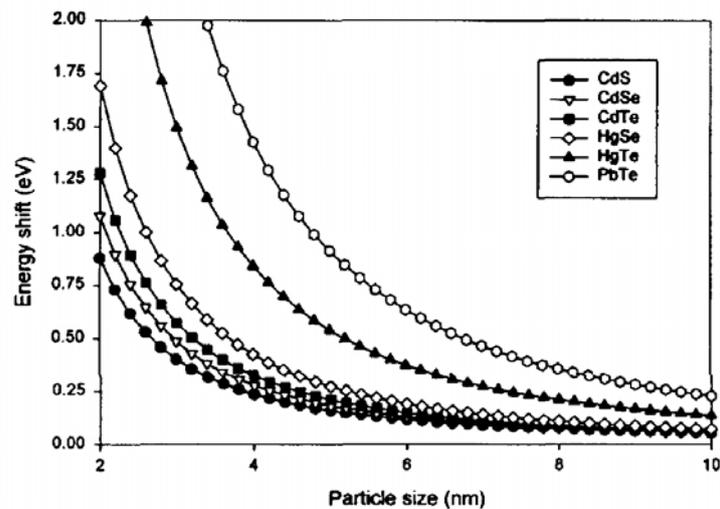


Abb. 160: Berechnete Veränderung der Bandlücke in Abhängigkeit vom Radius der Nanokristalle^[98]

Nanokristallines PbTe emittiert daher im nahen IR-Bereich. So entspricht die Bandlücke im Festkörper ($E_g = 0.29$ eV bei 300 K^[36]) einer Wellenlänge von 4000 nm. Durch Synthese von PbTe-Nanopartikeln geeigneter Größe sollte es jedoch möglich sein, die Bandlücke auf Werte bis zu 3 eV einzustellen. Dies würde einen Wellenlängenbereich von 4000 nm bis 400 nm abdecken und somit den Bereich von 1300 bis 1550 nm einschließen. Diese Möglichkeit erhöht noch den Nutzen dieser Partikel, handelt es sich bei diesem Wellenlängenbereich doch um das sogenannte vierte Telekommunikationsfenster, das vor allem für nonverbale Kommunikationsmittel wie z. B. das Internet benutzt werden kann.^[98] PbTe-Nanopartikel könnten eine effektive und kostengünstige Alternative zu den heute in diesem Bereich angewandten optischen Verstärkern, vor allem mit Erbium dotierte Fasern^[99,100], bilden und so helfen, die Kapazität der vorhandenen Verbindungen durch Erschließung neuer Wellenlängen zu erhöhen.

Es muss jedoch bedacht werden, dass es sich beim PbTe um einen Halbleiter mit indirekter Bandlücke handelt. Daher ist der Übergang vom Valenz- ins Leitungsband und umgekehrt eigentlich durch die Auswahlregeln verboten. Diese Übergänge finden daher meist nur mit geringen Intensitäten statt.

4.5.2 Entwicklung einer geeigneten Synthese

Ein Syntheseweg zur Herstellung von PbTe-Nanopartikeln konnte bereits während der Diplomarbeit des Autors entwickelt werden.^[101] Auch dieser basiert auf der „*hot injection*“ Technik. Als Precursorverbindungen finden Blei(II)-acetat und Tellur gelöst in TOP Verwendung, Ölsäure dient als Stabilisator und Diphenylether als Lösungsmittel.

Mit dieser Synthese konnten die in Abbildung 161 gezeigten PbTe-Nanopartikel synthetisiert werden. Diese Partikel konnten anhand der Reflexlagen im Röntgendiffraktogramm eindeutig als PbTe-Nanopartikel identifiziert werden. Die Zuordnung zu den [hkl]-Werten ist im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 161 gezeigt. Der Durchmesser wurde mit Hilfe der Debye-Scherrer-Gleichung auf 3.0 nm bestimmt.

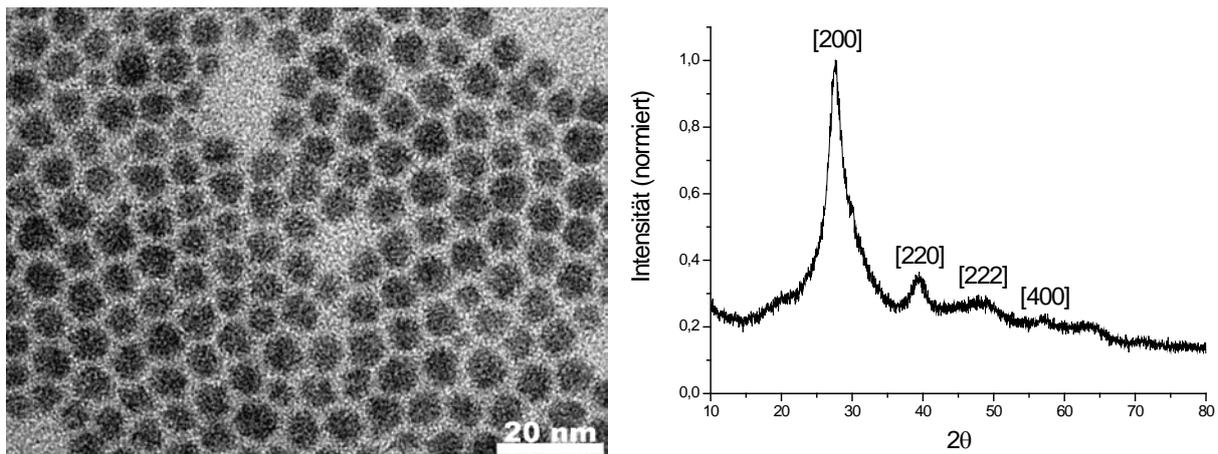


Abb. 161: TEM-Aufnahme und Röntgendiffraktogramm einer PbTe-Probe

Mit Hilfe dieser Synthese ist es also möglich, PbTe-Nanopartikel im Kolben zu synthetisieren. Um diese Reaktion jedoch im kontinuierlich betriebenen Reaktor anwenden zu können, sind wie bereits bei der NiPt-Synthese Veränderungen notwendig. So soll auch hier das Lösungsmittel Diphenylether durch eine Alternative ersetzt werden, die nicht bei Raumtemperatur erstarren kann. Außerdem ist die Lösung des Blei(II)-acetats in Ölsäure und Lösungsmittel bei Raumtemperatur übersättigt und es kommt zu einem Ausfallen der Bleiverbindung. Beide Probleme müssen wie bei der Entwicklung der NiPt-Synthese zuerst im Kolben gelöst werden.

4.5.2.1 Variation des Lösungsmittels

Die Synthese wurde mit Octadecen, Squalan und Squalen anstelle des Diphenylethers durchgeführt. Alle drei Verbindungen besitzen einen Schmelzpunkt deutlich unter 0°C .

Abbildung 162 zeigt TEM-Aufnahmen aller drei Proben nach einer Reaktionszeit von einer Stunde. Es lässt sich erkennen, dass mit allen untersuchten Lösungsmitteln PbTe-Nanopartikel darstellbar sind.

PbTe Nanopartikel

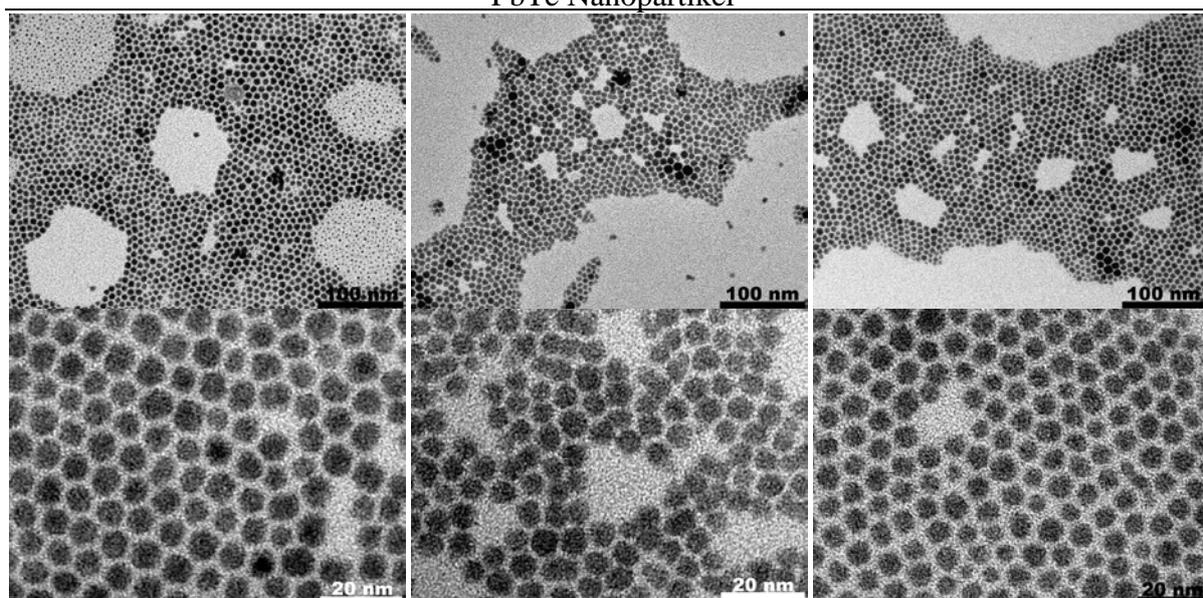


Abb. 162: TEM-Bilder von PbTe-Nanopartikeln, synthetisiert mit Octadecen (a), Squalan(b) und Squalen (c)

Vor allem die Größenverteilung der in Squalan synthetisierten Probe scheint jedoch deutlich breiter zu sein als die der übrigen. Da die Ausbeute an PbTe-Nanopartikeln in Octadecen jedoch deutlich geringer ist als in Diphenylether und Squalen, ist auch dieses Lösungsmittel nicht für diese Synthese geeignet. Für die kontinuierliche Synthese wurde daher wie bereits für CdSe und NiPt Squalen als Lösungsmittel gewählt.

4.5.2.2 Einstellung der Konzentrationsverhältnisse

Da Tellur bis zu Konzentrationen von 0.25 mol/L in TOP gelöst werden kann und diese Lösungen anschließend auch bei Raumtemperatur stabil bleiben, kann diese Lösung direkt von der Kolbensynthese übernommen werden. Lediglich eine zusätzliche Vermischung mit dem Lösungsmittel Squalen ist erforderlich, um bei normalen Reaktionsbedingungen (Pb/Te-Verhältnis um 2/1) zu stark voneinander abweichende Pumpeneinstellungen zu vermeiden.

Da die Lösung von Bleiacetat in Ölsäure und Squalen jedoch nur bei Temperaturen über 50 °C stabil bleibt, ist die Zugabe eines weiteren Stabilisators zu dieser Lösung erforderlich. Analog zu den bisher durchgeführten Untersuchungen sollte auch hier zuerst der Einfluss von Oleylamin untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Mengen an Oleylamin durchgeführt und die Stabilität der Lösungen bei Raumtemperatur untersucht. Es zeigt sich, dass bereits die Zugabe von 0.3 mmol Oleylamin zu der Reaktions-

Ergebnisse und Auswertung

lösung ein Ausfallen der Bleiverbindung bei Raumtemperatur verhindern kann. Die folgende Abbildung zeigt TEM-Aufnahmen dieser Versuchsreihe.

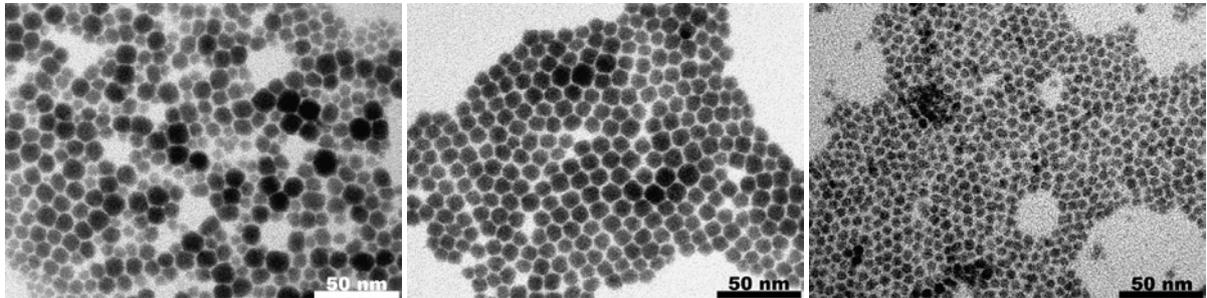


Abb. 163: TEM-Aufnahmen von PbTe-Nanopartikeln, synthetisiert mit 3mmol (a), 1.5 mmol (b) und 0.75 mmol (c) Oleylamin

Sowohl in den in Abbildung 163 gezeigten TEM-Aufnahmen als auch durch Auswertung der XRD-Daten mit Hilfe der Debye-Scherrer Gleichung ist deutlich zu sehen, dass die Größe der Nanopartikel mit zunehmender Oleylaminmenge ansteigt. Offenbar bindet das Oleylamin weniger stark an die Oberfläche der Partikel als die Ölsäure, so dass der Wachstumsschritt beschleunigt wird. Besonders deutlich tritt dieser Effekt bei höheren Temperaturen zu Tage. Abbildung 164 zeigt TEM-Aufnahmen einer bei höheren Reaktionstemperaturen (200 °C statt wie zuvor 150 °C) durchgeführten Versuchsreihe.

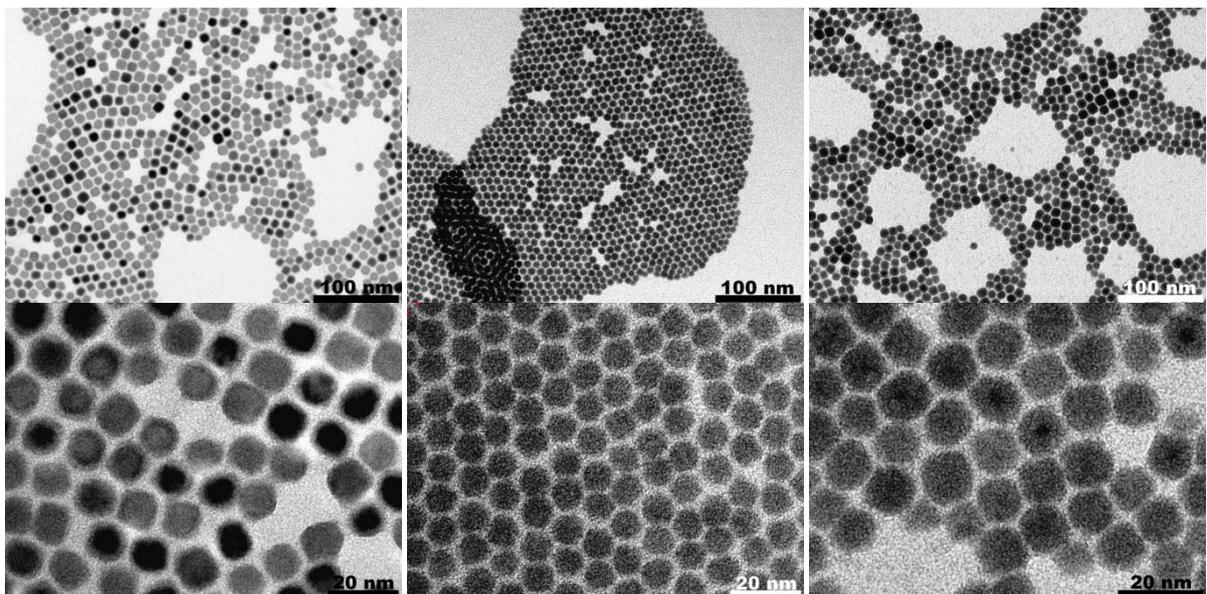


Abb. 164: TEM-Aufnahmen von PbTe-Nanopartikeln, synthetisiert mit 3mmol (a), 1.5 mmol (b) und 0.75 mmol (c) Oleylamin

Deutlich ist der Einfluss der Oleylaminkonzentration auf Größe und Form der PbTe-Nanopartikel zu erkennen. Während eine Menge von 3 mmol Oleylamin im Ansatz zu im Mittel 12.5 nm großen und kubischen Partikeln führt, werden mit 1.5 mmol Oleylamin sphärische Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 9.1 nm erzeugt. Die Größenverteilung dieser Probe erscheint jedoch deutlich schmaler zu sein als bei den Partikeln aus Abbildung 164a. Verringert man die Oleylaminkonzentration weiter, so steigt der Partikeldurchmesser wieder auf 12.2 nm an und die Form der Partikel ist erneut kubisch. Auch die Größenverteilung erscheint wieder breiter geworden zu sein.

Offenbar verursacht die Zugabe von Oleylamin zur Reaktionslösung im Allgemeinen einen Anstieg des mittleren Partikeldurchmessers. Dies lässt sich dadurch erklären, dass das Amin weniger stark an die Partikeloberfläche bindet als die Carbonsäure und so den Wachstumsprozess beschleunigt. Dieser Effekt ist jedoch bei einer Menge von 1.5 mmol Oleylamin im Ansatz am wenigsten stark ausgeprägt. Die PbTe-Nanopartikel, die mit dieser Oleylaminmenge produziert worden sind, zeigen auch eine recht einheitliche Größenverteilung. Daher wurde für die folgenden Versuche im Reaktor diese Oleylaminkonzentration gewählt.

4.5.3 PbTe-Synthese im Reaktor

Mit den in Kapitel 7.2.4 beschriebenen Lösungen konnte nun der Reaktor befüllt werden. Für die PbTe-Synthese ist nur Reaktor 2 geeignet, da aufgrund der hohen Reaktivität der Precursorlösungen eine unkontrollierte Reaktion bereits bei Raumtemperatur auftreten würde. Einer getrennten Vorheizung der Precursorlösungen auf Nukleationstemperatur stand jedoch nichts im Wege, da beide Lösungen bis Temperaturen über 250 °C stabil sind.

Durch einzelne Variation der Reaktionsparameter Flussrate, Wachstumstemperatur, Nukleationstemperatur und Pb/Te-Verhältnis sollte deren Einfluss auf die Partikelgröße bestimmt werden.

4.5.3.1 Variation der Flussrate

Zuerst sollte der Einfluss der Flussrate untersucht werden. Die Mischchiptemperatur bei dieser Versuchsreihe betrug 150 °C, die Ofentemperatur 120 °C und das Pb/Te-Verhältnis 2/1.

Ergebnisse und Auswertung

Der Fluss wurde im Bereich von 1 mL/min bis 4 mL/min variiert. Dieses entspricht einer Reaktionszeit zwischen 50 und 200 Sekunden.

Die erhaltenen Partikeldurchmesser sind in Abbildung 165 dargestellt:

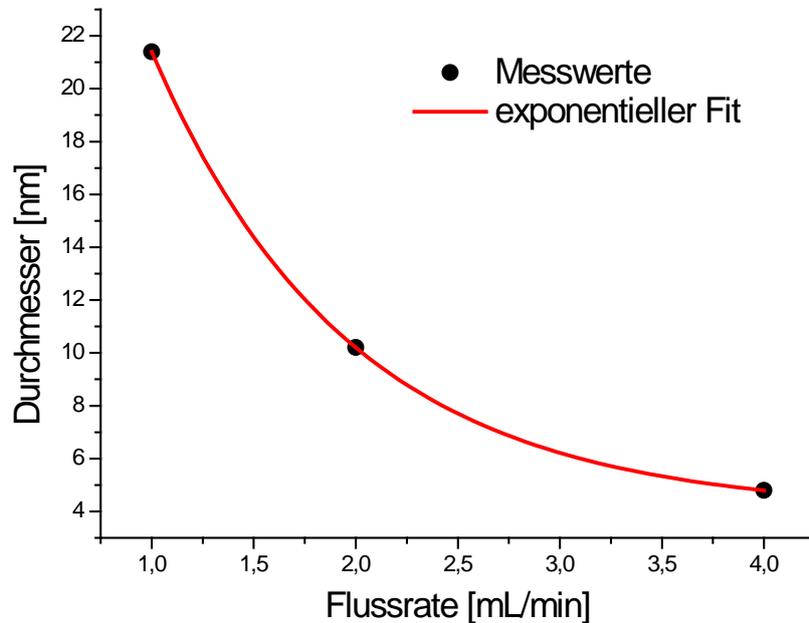


Abb. 165: mittlerer Durchmesser der PbTe-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Flussrate

Wie in Abbildung 165 dargestellt, nimmt der mittlere Durchmesser der Nanopartikel bei steigender Flussrate ab. Werden bei einer Einstellung von 1 mL/min noch Partikel mit etwa 21 nm Durchmesser produziert, so entstehen bei einer Flussrate von 4 mL/min Partikel mit einem Durchmesser von etwa 5 nm. Der Einfluss der Reaktionszeit auf die Partikelgröße erscheint bei dieser Reaktion sehr stark ausgeprägt zu sein. Ein Grund hierfür ist die bereits in den Vorversuchen beobachtete Beschleunigung der Reaktion durch die Zugabe von Oleylamin. Auch können die speziellen Bedingungen im Reaktor zu einer Beschleunigung der Reaktion geführt haben.

4.5.3.2 Variation der Ofentemperatur

Anschließend soll der Einfluss der Ofentemperatur untersucht werden. Hierzu wurde die Ofentemperatur zwischen 90 °C und 150 °C variiert, während die übrigen Parameter bei fol-

genden Werten konstant gehalten wurden: Mischchiptemperatur 150 °C, Pb/Te Verhältnis 2/1 und Flussgeschwindigkeit 2 mL/min.

Der mittlere Partikeldurchmesser nimmt bei dieser Versuchsreihe mit steigender Ofentemperatur zu. Offenbar wird durch die höhere Ofentemperatur der Wachstumsprozess beschleunigt und somit werden größere Partikel produziert. Die erhaltenen Partikeldurchmesser sind in Abbildung 166 dargestellt:

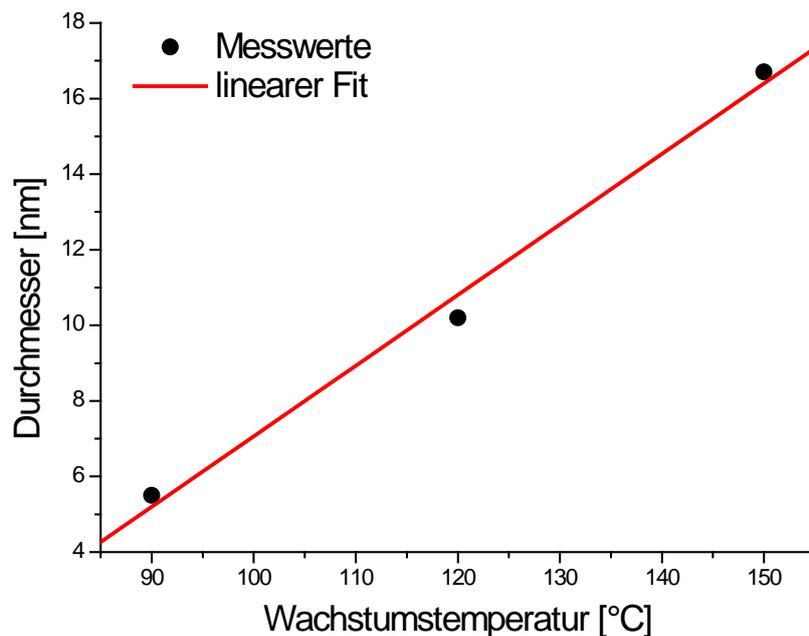


Abb. 166: mittlerer Durchmesser der PbTe-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Ofentemperatur

Wie in Abbildung 166 zu sehen, beeinflusst auch dieser Faktor die Partikelgröße stark, variiert der Durchmesser bei dieser Versuchsreihe doch zwischen 6 und 17 nm. Im untersuchten Bereich lässt sich zudem ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Durchmesser und Wachstumstemperatur erkennen.

4.5.3.3 Variation der Mischchiptemperatur

Auch die Temperatur des Mischchips, also die Nukleationstemperatur, kann einen Einfluss auf die Partikelgröße besitzen. Für diese Versuchsreihe wurde diese Temperatur zwischen 120 °C und 180 °C variiert. Die Temperatur der Vorheizöfen wurde jeweils der Mischchip-

temperatur angepasst. Die restlichen Parameter betragen: Wachstumstemperatur 120 °C, Pb/Te Verhältnis 2/1 sowie Flussgeschwindigkeit 2 mL/min.

Hierbei nimmt der mittlere Partikeldurchmesser bei steigender Mischchiptemperatur ab. Die höhere Nukleationstemperatur könnte zu einer verstärkten Keimbildung führen, bei der mehr Nukleationskeime entstehen als bei tieferen Temperaturen. Somit würden sich die zur Verfügung stehenden Monomere auf eine größere Zahl an Keimen verteilen und somit zu einer Verminderung des mittleren Teilchendurchmessers führen. Abbildung 167 zeigt die erhaltenen Partikeldurchmesser:

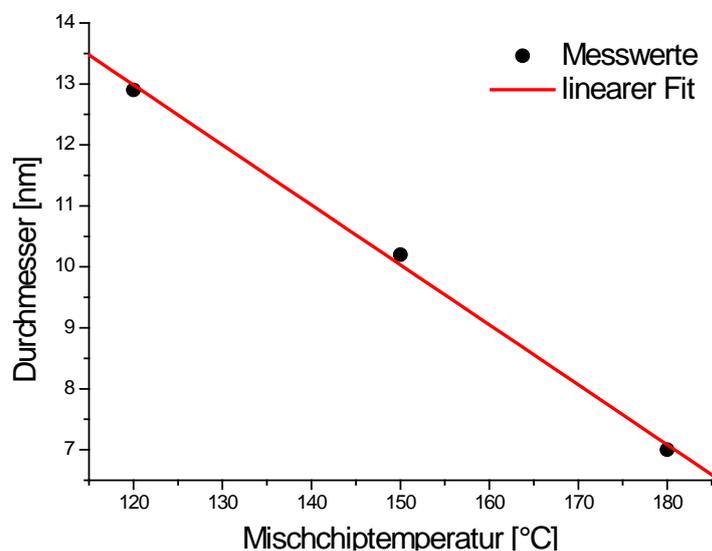


Abb. 167: mittlerer Durchmesser der PbTe-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Mischchiptemperatur

Dieser Effekt konnte jedoch nicht im Kolben beobachtet werden. Möglicherweise wird im Kolben dieser Effekt durch die Kopplung der Einspritz- und der Wachstumstemperatur überdeckt. So bedeutet im Kolben eine höhere Einspritztemperatur auch eine höhere Wachstumstemperatur in der ersten Zeit der Reaktion, bis sich die gewünschte Wachstumstemperatur eingestellt hat. Da der Einfluss der Wachstumstemperatur stärker ausgeprägt ist als der Einfluss der Nukleationstemperatur – die Steigung des linearen Fits ist bei der Wachstumstemperatur doppelt so groß wie bei der Nukleationstemperatur – ist es möglich, dass im Kolben bei einer solchen Versuchreihe trotzdem ein Ansteigen des mittleren Teilchendurchmessers beobachtet werden würde.

4.5.3.4 Variation des Pb/Te-Verhältnisses

Als letzter Parameter soll der Einfluss des Konzentrationsverhältnisses der Precursorverbindungen untersucht werden. Hierzu wurden die Flussraten der einzelnen Lösungen variiert, der Gesamtfluss wie alle übrigen Parameter blieben dabei jedoch konstant bei folgenden Werten gehalten: Mischchiptemperatur 150 °C, Wachstumstemperatur 120 °C sowie Gesamtfluss 2 mL/min.

Abbildung 168 zeigt die erhaltenen Partikeldurchmesser:

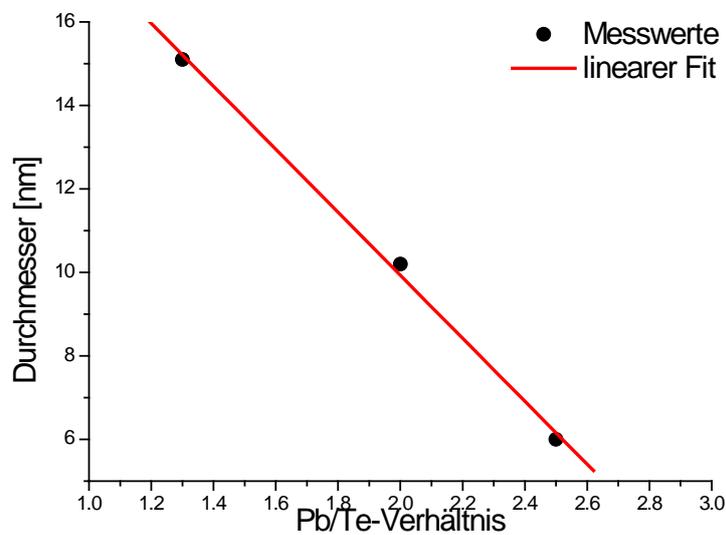


Abb. 168: mittlerer Durchmesser der PbTe-Nanopartikel in Abhängigkeit von dem Pb/Te-Verhältnis

Wie in Abbildung 168 gut zu sehen, nimmt der mittlere Partikeldurchmesser mit steigendem Bleiüberschuss ab. Dieser Zusammenhang konnte auch im Kolben nachgewiesen werden und wurde bereits in der Diplomarbeit beschrieben.^[101] Im untersuchten Bereich lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Pb/Te-Verhältnis und Partikelgröße erkennen. Aufgrund der früheren Erkenntnisse bei Versuchen im Kolben ist es jedoch zu erwarten, dass dieser Zusammenhang nicht weit über den dargestellten Bereich hinaus extrapoliert werden kann.

4.5.4 Zusammenfassung

Durch Verwendung von Squalen als Lösungsmittel und durch Hinzugabe von Oleylamin zur Bleiacetatlösung konnte die bereits aus der Diplomarbeit^[101] bekannte PbTe-Synthese so verändert werden, dass eine Produktion von PbTe-Nanopartikeln im Reaktor möglich war.

Im Reaktor wurden die Einflussgrößen Flussrate, Mischchiptemperatur, Ofentemperatur und Pb/Te-Verhältnis untersucht. Es wurde gefunden, dass alle diese Parameter einen Einfluss auf die Partikelgröße besitzen. Während bei der Flussrate, der Ofentemperatur und beim Pb/Te-Verhältnis die gefundenen Tendenzen mit denen bei der Kolbensynthese beobachteten übereinstimmen, weichen die bei der Nukleationstemperatur beobachteten Tendenzen voneinander ab. Vermutlich wird der Einfluss der Nukleationstemperatur im Kolben durch eine Kopplung von Nukleations- und Wachstumstemperatur überdeckt, so dass die tatsächlichen Auswirkungen erst im Reaktor zu sehen sind.

4.6 CdSe/CdS Kern-Schale Nanopartikel

Um die Funktionalität von Reaktor 3 zu testen, sollte auch die Synthese von Core-Shell Partikeln im Reaktor durchgeführt werden. Da die CdSe-Nanopartikelsynthese im Reaktor bereits am Umfangreichsten erforscht ist, wurde sich für die Darstellung von CdSe/CdS Partikeln entschieden.

4.6.1 Materialeigenschaften

Hierbei handelt es sich um ein Kern-Schale-System auf Basis eines CdSe-Kerns. Beide Materialien kristallisieren in der Zinkblende- oder Wurtzitstruktur, die Abweichung der Gitterkonstanten beträgt etwa 4%.^[54]

Es handelt sich um ein sogenanntes Typ I Kern-Schale Teilchen, d. h. Loch und Elektron sind nach der Anregung im Kern lokalisiert. Hierdurch wird eine deutliche Erhöhung der Quantenausbeute erreicht. Übliche Quantenausbeuten liegen um 40%, es sind aber auch schon bis zu 80% erreicht worden.

Auch die Photostabilität der Partikel nimmt durch die CdS-Hülle deutlich zu.^[53]

4.6.2 Entwicklung einer geeigneten Synthese

Die meisten in der Literatur beschriebenen CdSe/CdS-Nanopartikelsynthesen verwenden TOPO als Ligand und Lösungsmittel.^[52-54] Aufgrund des hohen Schmelzpunktes ist dieser Stoff jedoch nicht für kontinuierliche Synthesen geeignet. Die Kern-Schale-Synthese soll daher auf der für den Reaktor entwickelten CdSe-Synthese aufbauen und darf nur bei Raumtemperatur flüssige Lösungen beinhalten.

Als Grundlage für diese Synthese dient eine Veröffentlichung von Weller et al,^[53] bei der Trimethylsilylsulfid als Schwefelprecursor Anwendung findet. Diese Verbindung ist bereits bei Raumtemperatur flüssig und somit hervorragend für den Einsatz im kontinuierlichen Betrieb geeignet. Ein Nachteil dieser Substanz ist jedoch die extrem starke Entwicklung von toxischen Gasen, so dass vor Inbetriebnahme eine komplette Dichtigkeitsprüfung des Reaktors durchgeführt werden sollte. Ist dieses gewährleistet, ist gerade der Reaktor sehr geeignet für Synthesen mit problematischen Stoffen, da diese nicht für jede Synthese erneut abgemessen und zugegeben werden müssen, sondern der Reaktor nur einmal mit der entsprechenden

Lösung befüllt werden muss. Das Trimethylsilylsulfid wird für die Reaktion in TOP aufgenommen und mit Cadmiumacetat versetzt, das sich bereits bei Raumtemperatur im TOP löst. Um diese Reaktion im Reaktor anwenden zu können, sollen zuerst im Kolben geeignete Konzentrationsverhältnisse ermittelt werden.

4.6.2.1 Einstellen der Konzentrationsverhältnisse

Da das in der Literatur zur Synthese von Core-Shell-Partikeln häufig verwendete Verfahren der kontinuierlichen Zugabe nicht auf den Reaktor übertragen werden kann, wurden alle Versuche mit nur einer einzigen Injektion der Schwefelprecursorlösung durchgeführt.

Um das optimale Konzentrationsverhältnis von produzierten Nanopartikeln zu Schwefelprecursor zu finden, wurde zuerst eine CdSe-Lösung schrittweise mit 0.5 mL der in Kapitel 7.2.5 beschriebenen Trimethylsilylsulfidlösung versetzt. Abbildung 169 zeigt die Absorptions- und Emissionsgraphen:

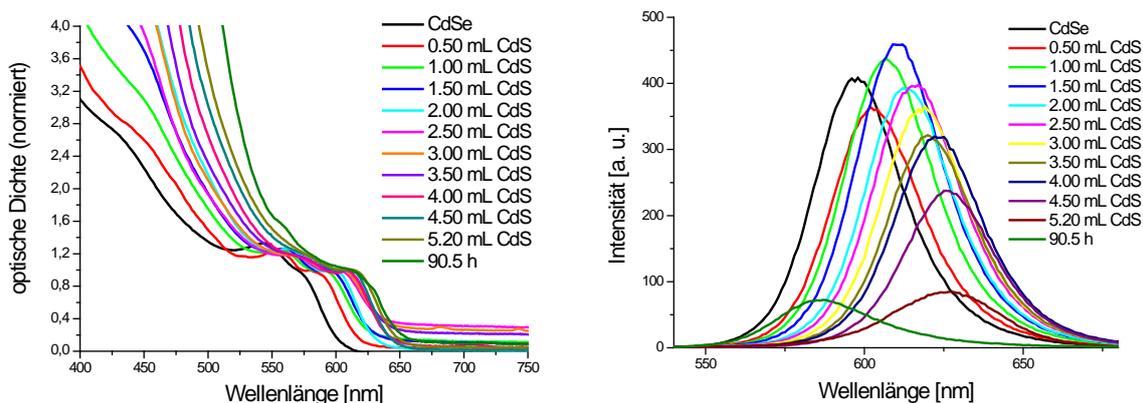


Abb. 169: Absorptions- und Emissionsspektren während der schrittweisen Zugabe von CdS-Lösung

Wie deutlich zu sehen ist, nimmt die Emissionsintensität bereits nach der Zugabe von mehr als 1 mL Lösung ab. Offenbar führt eine zu große Menge an Schwefelprecursor zu einer schlechteren Quantenausbeute. Auch sehr lange Reaktionszeiten führen nicht zu einer Zunahme der Emissionsintensität.

Daher wurde die Reaktionsreihe mit 0.1 mL Zugabeschritten bis zu einer Gesamtmenge von 1.0 mL wiederholt. Abbildung 170 zeigt Absorptions- und Emissionsgraphen:

CdSe/CdS Nanopartikel

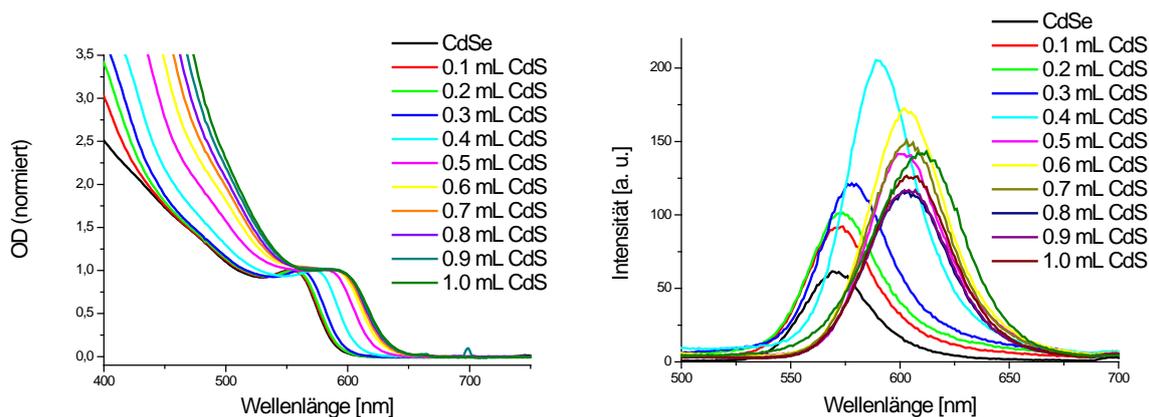


Abb. 170: Absorptions- und Emissionsspektren während der schrittweisen Zugabe von CdS-Lösung

Hier ist deutlich zu erkennen, dass das Optimum an Emissionsstärke bei einer Zugabe von 0.4 mL Schwefelprecursorlösung erreicht wird. Dies entspricht einer Zugabe von 0.13 mmol Trimethylsilylsulfid und einer analogen Menge an Cadmiumacetat zu den aus 0.36 mmol Cadmiumacetat und 3.6 mmol Selen produzierten CdSe-Nanopartikeln. Die Quantenausbeute erhöht sich dadurch um den Faktor 3.9. Die relativen Emissionsintensitäten zeigt Abbildung 171.

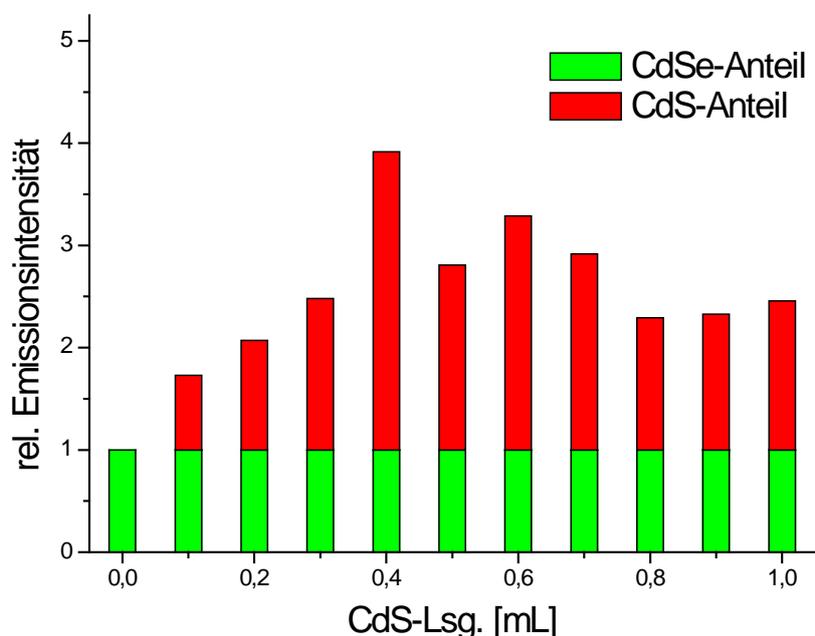


Abb. 171: relative Emissionsintensitäten mit steigender Shellprecursorlösungsmenge

Wie in Abbildung 171 gut zu sehen, liegen alle Emissionsintensitäten nach Zugabe von Shellprecursorlösung oberhalb der Emissionsstärke der CdSe-Nanopartikel. Bis zu einer Zu-

gabe von 0.4 mL nimmt die Emissionsstärke zu. Werden anschließend noch weitere Precursor hinzugegeben, nimmt die Emissionsintensität langsam wieder ab. Die CdS-Lösung wird daher so angesetzt, dass eine den 0.4 mL äquivalente Menge bei normalen Pumpeneinstellungen zugemischt werden kann. Eine optimale Hüllendicke wurde bereits 2003 durch D. Talapin aus der Arbeitsgruppe Weller für CdSe/CdS Partikel aus Kolbensynthesen beschrieben.^[53]

4.6.3 CdSe/CdS-Partikel im Reaktor

Der Reaktor wurde mit den in Kapitel 7.2.5 beschriebenen Lösungen befüllt und die Reaktion gestartet. Für die CdSe-Produktion, wurde eine Nukleationstemperatur von 228 °C, eine Wachstumstemperatur von 197 °C, eine Flussrate von 0.09 mL/min für die Cadmium-Lösung und eine Flussrate von 0.11 mL/min für die Selen-Lösung gewählt. Dies entspricht einem Cd/Se Verhältnis von 0.15 und einem Gesamtfluss von 0.2 mL/min, was einer Reaktionszeit von 17 min entspricht. Diese Einstellung wurde mittels experimental design als günstig für die CdSe-Nanopartikelproduktion bei geringer Flussrate bestimmt. Eine geringe Flussrate ist bei dem gegebenen Reaktorsetup nötig, um eine ausreichend lange Wachstumszeit für die CdS-Hülle zu gewährleisten. Alternativ kann durch eine Verlängerung des Schlauchstückes im Wachstumsofen bei konstanter Flussrate eine längere Wachstumszeit erreicht werden.

Die frisch produzierten CdSe-Partikel wurden anschließend direkt ohne Aufarbeitung im Shell-Modul mit der CdS-Lösung versetzt, um die Hülle aufzuwachsen. Misch- und Wachstumseinheit wurden hierbei stets auf die gleiche Temperatur geheizt. Mittels in-situ Spektroskopie wurden die optischen Eigenschaften vermessen. Diese Prozedur wurde bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen CdS-Flussraten wiederholt.

4.6.3.1 Einfluss der Temperatur

Das Shellwachstum wurde bei 90, 120, 150, 180 und 200 °C durchgeführt.

Wie in Abbildung 172 gut zu sehen, hat bei allen Versuchen die Emissionsstärke zugenommen. Nur bei 180 °C ist die Emissionsstärke deutlich geringer als selbst bei den CdSe-Ausgangspartikeln. Offenbar ist diese Temperatur nicht geeignet zur Shellsynthese und sollte vermieden werden. Die gemessenen Absorptions- und Emissionsspektren zeigt die folgende Abbildung.

CdSe/CdS Nanopartikel

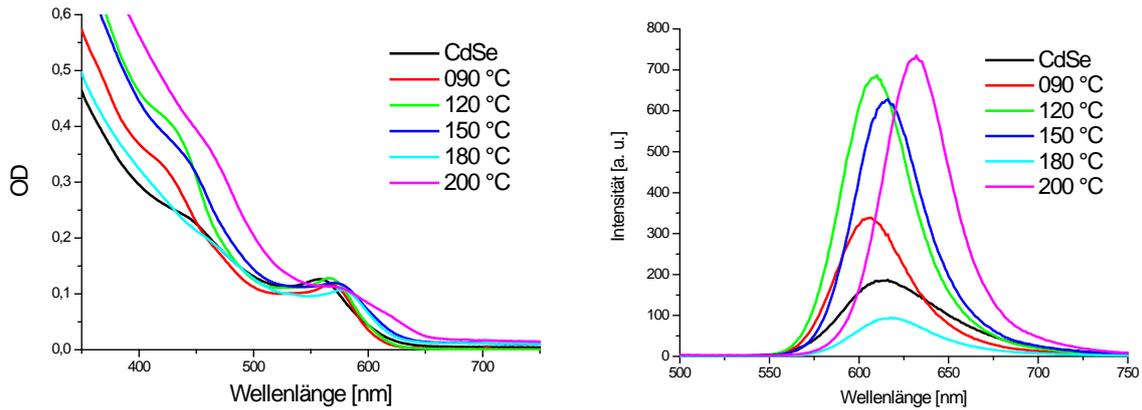


Abb. 172: Absorptions- und Emissionsspektren der Partikel in Abhängigkeit von der Aufwachstemperatur

Berechnet man die relativen Quantenausbeuten – die CdSe-Nanopartikel wurden hierzu willkürlich auf 1 gesetzt –, so folgt:

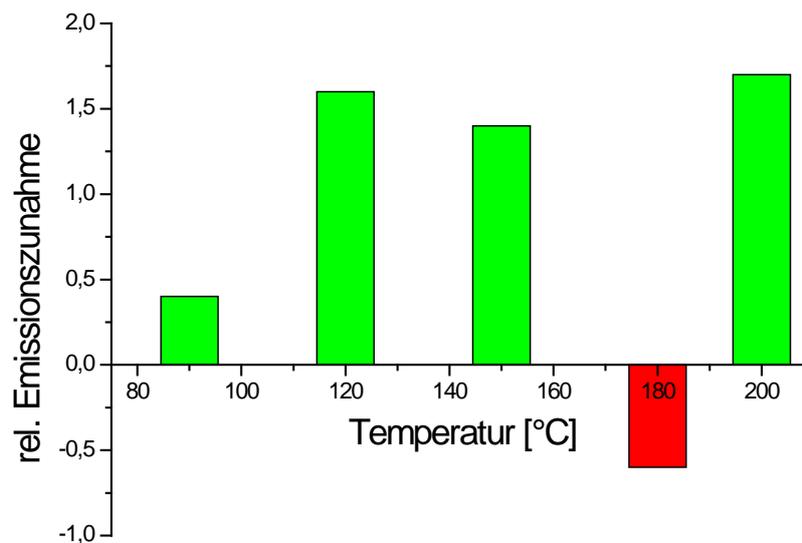


Abb. 173: relative Emissionszunahmen der CdSe/CdS-Partikel

In Abbildung 173 ist gut zu sehen, dass Temperaturen über 90 °C unter diesen Bedingungen besser zum Shellwachstum geeignet sind. Lediglich das Messergebnis bei 180 °C zeigt ein unerwartetes Ergebnis, hat hier die Emissionsstärke sogar unter den Wert des CdSe-Kernmaterials abgenommen. Bei 120, 150 und 200 °C hat die Emissionsintensität jedoch jeweils etwa um den Faktor 2.5 zugenommen. Es sollte durch weitere Versuche geklärt werden, ob der Einbruch der Emissionsstärke bei 180 °C reproduziert werden kann. Auch Temperaturen über 200 °C scheinen für das Shellwachstum interessant zu sein.

4.6.3.2 Einfluss des Mischverhältnisses

Um den Einfluss des Mischverhältnisses CdSe-Partikel zu CdS-Precursorlösung zu untersuchen, wurde die Flussrate der CdS-Lösung variiert und die Temperatur im Wachstumsofen auf 120 °C eingestellt, während die Bedingungen der CdSe-Synthese bei allen Untersuchungen konstant gehalten wurde. Folgende Absorptions- und Emissionsspektren konnten gemessen werden:

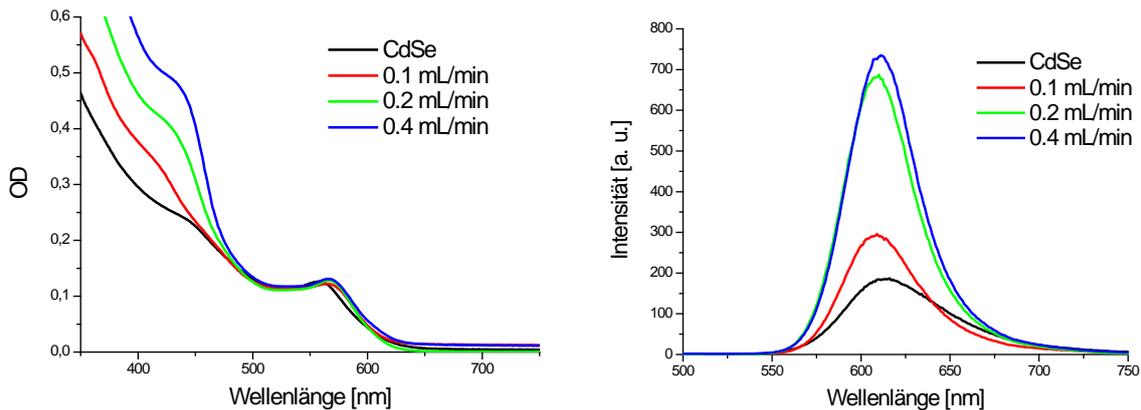


Abb. 174: Absorptions- und Emissionsspektren der Partikel in Abhängigkeit von dem Shellprecursorstrom

Offenbar nimmt die Emissionsstärke mit steigender CdS-Menge zu. Hierbei ist zusätzlich zu beachten, dass sich durch Änderung der CdS-Rate auch die für das Shellwachstum zur Verfügung stehende Zeit verändert. So stehen bei einem CdS-Fluss von 0.1 mL/min 12 min für das Shellwachstum zur Verfügung, bei 0.2 mL/min noch 9 min und bei 0.4 mL/min nur noch 6 min. Somit hat sich also vom ersten bis zum letzten Versuch die Zeit, die den Nanopartikeln für das Shellwachstum zur Verfügung steht, halbiert. Da trotzdem ein deutlicher Gewinn an Emissionsstärke zu messen ist, bedeutet dieses, dass das Shellwachstum entweder so schnell beendet ist, dass nach 6 min bereits kein Wachstum mehr auftritt, oder dass der positive Effekt durch den höheren Gehalt an CdS-Lösung viel stärker ausgeprägt ist als der negative Effekt durch unvollständiges Shellwachstum. Der Unterschied in den relativen Emissionsstärken, gezeigt in Abbildung 175, ist so gering, dass offenbar beide Effekte sich hier die Waage halten.

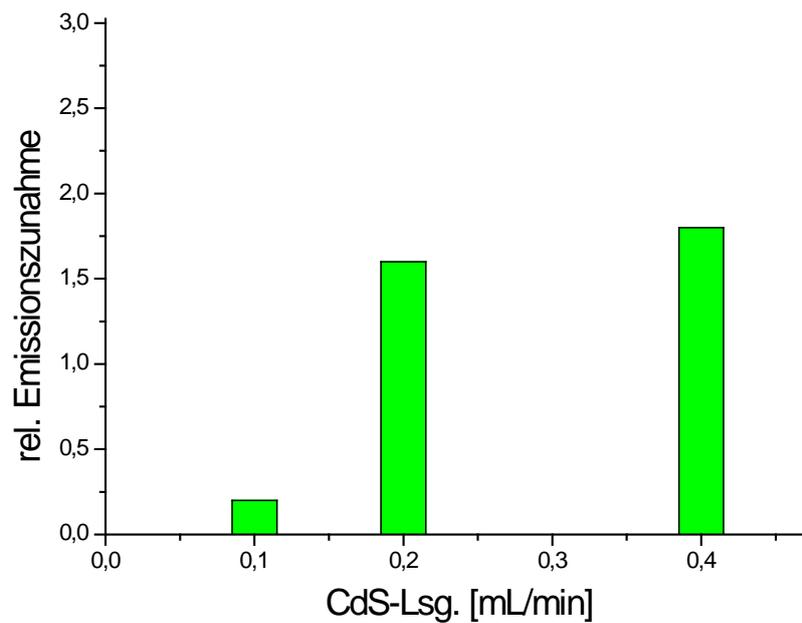


Abb. 175: relative Emissionszunahme in Abhängigkeit von der CdS-Flussrate

4.6.4 Zusammenfassung

Es konnte eine CdSe/CdS-Synthese gefunden werden, die ausschließlich auf bei Raumtemperatur flüssigen und über einen längeren Zeitraum stabilen Lösungen basiert. Diese Synthese konnte anschließend auf den Reaktor übertragen werden. Erste Versuche zeigten einen Anstieg der Emissionsintensität um das bis zu 2,8 fache. Weitere Versuche und der Einsatz der experimental design Technik, in diesem Fall speziell auf die Quantenausbeute bezogen, sollten zu einer Optimierung der Emissionsintensität der CdSe/CdS-Partikel führen. Hier ist auch die Frage zu klären, welche Eigenschaften die CdSe-Kerne haben sollten, um ein optimales Shellwachstum zu ermöglichen. So wurde in Vorversuchen im Kolben gefunden, dass gerade nicht perfekt sphärische CdSe-Nanopartikel nach dem Aufwachsen der CdS-Hülle eine besonders hohe Quantenausbeute zeigten. Dieses Phänomen könnte sehr gut mit Hilfe des Flussreaktors untersucht werden.

5 Zusammenfassung

Während dieser Arbeit war es möglich, eine kontinuierlich betriebene Anlage zur Produktion von Nanopartikeln aufzubauen, zu charakterisieren und für die Synthese verschiedener Nanopartikel einzusetzen. Dieses Flusssystem erfüllt alle in der Aufgabenstellung genannten Voraussetzungen:

1. Der Syntheseprozess ist voll automatisierbar. Alle verwendeten Geräte können auch zentral vom Computer kontrolliert werden. Somit bedarf es nur eines geringen Aufwandes, das Gerät vollständig von einem Computer steuern zu lassen.
2. Der Reaktor wurde zur Synthese von CdSe-, NiPt-, PbTe- und CdSe/CdS-Nanopartikeln eingesetzt. In Vorversuchen, die in dieser Arbeit keine Erwähnung fanden, konnten auch Goldnanopartikel nasschemisch hergestellt werden. Somit ist das Flusssystem geeignet, um metallische, magnetische und halbleitende Nanopartikel zu synthetisieren. Auch 2-Stufen-Wachstumsprozesse wie etwa Kern-Schale-Partikel konnten erfolgreich hergestellt werden. Das Gerät ist daher universell einsetzbar.
3. Die erzeugten Nanopartikel besaßen in den meisten Fällen dem batch-Betrieb äquivalente Qualität. Der Einfluss der Verweilzeitverteilung zeigt sich erst bei geringen Flussraten.
4. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse übersteigt die Möglichkeiten der batch-Synthesen bei weitem. So konnte mittels „experimental design“ eine Signifikanz von unter 0.01% bei der Synthese von CdSe-Nanopartikeln festgestellt werden. Die Signifikanz der NiPt-Resultate lag zwar mit etwa 3% deutlich höher. Verglichen mit Kolbensynthesen ist jedoch auch dieser Wert als gut zu bezeichnen.
5. Auch die Leistung des Reaktors übersteigt die einer batch-Synthese. So liegt die Produktionsmenge von CdSe-Nanopartikeln im g/h-Bereich. Durch die kontinuierliche Prozessführung können so recht große Mengen an Nanopartikeln mit identischen Eigenschaften in kurzer Zeit produziert werden.
6. Auch das „Upscaling“ für größere Produktionsmengen ist sehr leicht möglich. Zu diesem Zweck sollten stärkere Pumpen und Schläuche mit etwas größerem Durchmesser benützt werden. Es konnte gezeigt werden, dass auch Schläuche mit einem Innendurchmesser von 2.0 mm für die Synthese von CdSe-Nanopartikeln geeignet sind. Somit steht einer Erweiterung der Anlage nichts im Wege.

6 Summary

During this work, a continuous flow reactor was constructed and built-up. This machine was designed to produce nanoparticles in a way equivalent to the “*hot injection*” process known from batch synthesis. The reactor was characterized by measurements of the residence time distribution at different flow rates. With experimentally determined Bodenstein numbers (Bo) above 100, this flow system can be handled as an ideal flow reactor when operated at flow speeds above 1.0 mL/min. At lower flow rates, the residence time distribution was broadened. However this problem can be solved using “segmented flow” technique. All distributions measured then are far above $Bo = 100$.

To prove the functionality of the reactor for the production of nanoparticles, CdSe-particles were synthesized. Therefore a novel synthesis was developed using cadmium acetate, selenium dissolved in TOP, oleic acid, oleyl amine and squalene. All solutions were liquid at room temperature and stable over a long period of time. With these solutions, CdSe-nanoparticles were synthesized in the reactor and the influences of flow speed, mixing temperature, growth temperature, Cd/Se ratio and concentration on size and size distribution were studied.

Using these information, experimental design was applied to find the optimal conditions. Therefore a fractional factorial design and two Doehlert networks were performed. As a result it became possible to calculate size, size distribution and the relative quantum yield for all combinations of the parameters (flow, nucleation temperature, growth temperature and Cd/Se ratio) within the experimental domain. The very good values obtained for the significance of the Doehlert calculations (all $< 0.1\%$) prove the reliability and the high reproducibility of these results.

In a modified version the reactor was also capable for the production of CdSe/CdS core/shell particles. It was shown that the quantum yield can be increased, but further investigation are needed to find the optimal settings.

In order to demonstrate the general applicability of the reactor an intermetallic nanoparticle synthesis (NiPt) was modified for the continuous flow production. The influences of flow speed, temperature and Ni/Pt ratio were studied and a Doehlert network was carried out. As a result, it is possible to calculate size and size distribution of the NiPt-nanoparticles within the experimental domain. The significance of these experiments does not reach the level of the CdSe results, but is still satisfying with a value of 3%.

Summary

To prove the ability of the reactor to carry out even extreme air sensitive reactions, the known PbTe-nanoparticle synthesis was modified and the influences of flow speed, mixing temperature, growth temperature and Pb/Te ratio were studied.

In summary, it was possible to build a continuous flow system. CdSe-, NiPt-, PbTe- and CdSe/CdS-nanoparticles were produced successfully. The absorption and emission spectra of the product were measured in-situ by an online spectrometer system. Statistical methods have shown the extreme high reproducibility of the results.

7 Experimenteller Teil

In diesem Teil der Arbeit sollen die Durchführungen der Experimente besprochen werden. Alle Ergebnisse sind in Kapitel 4 dargestellt.

7.1 Messung der Verweilzeitverteilungen

Zur Messung der Verweilzeitverteilung wurde der zu untersuchende Reaktor mit zwei Lösungen befüllt: reinem Lösungsmittel, hier Squalen, und einer homogenen Lösung mit bekanntem Absorptionsverlauf. Hierfür wurde stets frisch im Reaktor produzierte CdSe-Nanopartikellösung verwendet. Beide Lösungen wurden eine Zeit gepumpt, so dass das Volumen vor der Mischkammer jeweils komplett mit der angeschlossenen Lösung gefüllt war. Daraufhin wurde reines Lösungsmittel mit der Flussrate gepumpt, bei der auch die Verweilzeit bestimmt werden sollte. Zum Zeitpunkte $t=0$ wurde von reinem Lösungsmittel auf CdSe-Lösung umgeschaltet und die in-situ Absorptionsmessung gestartet. Je nach Einstellung wurden ca. alle 6 s ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Nach 3τ wurde die Messung gestoppt und der Reaktor erneut mit reinem Lösungsmittel gespült. Die Größe der optischen Dichte am Absorptionsmaximum wurde für jede Messung bestimmt und den Wert der reinen CdSe-Lösung geteilt. Die Auftragung dieser Werte gegen t entspricht der $F(t)$ -Kurve.

Für die in Kapitel 4.2.5 beschriebenen Messungen der Verweilzeit mit segmented flow wurde zusätzlich ein Stickstofffluss in das Flusssystem gegeben. Da dieses in-situ-Messungen verhindert, wurden ab dem Zeitpunkt $t = 0$ Proben über einen Zeitraum von 20 s gezogen und extern vermessen.

7.2 Präparationsmethoden

7.2.1 Chemikalien

Alle Chemikalien wurden ohne zusätzliche Aufreinigung für die Synthesen eingesetzt. Im Anhang sind alle Chemikalien inklusive Hersteller und Sicherheitshinweisen aufgeführt.

7.2.2 Synthese der CdSe-Nanopartikel

7.2.2.1 Darstellung der Selen-Lösung (AVV1)

Es wurden 2.00 g (25.3 mmol) Selen in 17 mL (38.1 mmol) Trioctylphosphin (TOP) gelöst. Die so entstandene klare Lösung wurde mit 53 mL (111 mmol) Squalen versetzt. Die farblose, klare Lösung wurde unter Schutzgas gelagert.

7.2.2.2 Darstellung der Cadmium-Lösung (AVV2)

Es wurden 1.15 g (4.99 mmol) Cadmiumacetat in 45 mL (94.2 mmol) Squalen, 3.5 mL (11 mmol) Ölsäure und 20 mL (60.8 mmol) Oleylamin aufgeschlämmt und auf 150 °C erhitzt. Es bildete sich eine klare, leicht gelbliche Lösung, welche zwei Stunden lang unter vermindertem Druck bei 100 °C entgast wurde. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

7.2.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kolbensynthese (AVV3)

Es wurde die gewünschte Menge Selen-Lösung (siehe AVV1) in einen zuvor evakuierten und mit Stickstoff gefluteten 3-Hals-Kolben gegeben. Diese Lösung wurde anschließend auf Injektionstemperatur geheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde zügig die Cadmium-Lösung (AVV2) injiziert und die Wachstumstemperatur eingestellt. Nach gewünschter Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mit Hilfe eines Wasserbads auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Aufarbeitung erfolgte gemäß AVV21.

7.2.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktorsynthese (AVV4)

Der Reaktor wurde mit den unter AVV1 und AVV2 beschriebenen Lösungen befüllt, der Fluss mit reinem Lösungsmittel gestartet und alle Parameter (Temperaturen, Flussraten, Mischungsverhältnisse) auf die gewünschten Werte eingestellt. Nach Erreichen dieser Werte wurde auf die Cd- und Se-Lösungen umgeschaltet und die in-situ Messungen gestartet.

Nach Beendigung der CdSe-Produktion wurde das Flusssystem so lange mit reinem Lösungsmittel gespült, bis keine CdSe-Nanopartikel mehr durch Absorptionsspektroskopie gefunden werden konnten.

Die Aufarbeitung der Nanopartikel erfolgte gemäß AVV21.

7.2.3 Synthese der NiPt-Nanopartikel

7.2.3.1 Darstellung der Platin-Lösung für Ausgangsreaktion (AVV5)

Es wurde 66 mg (0.17 mmol) Platin(II)acetylacetonat durch Wärmezufuhr in 0.6 mL (5.33 mmol) 1,2-Dichlorbenzol gelöst. Die Lösung ist bei Raumtemperatur nicht stabil, daher musste diese Lösung immer warm verarbeitet werden.

7.2.3.2 Darstellung der Nickel-Lösung für Ausgangsreaktion (AVV6)

Es wurden 125 mg (0.50 mmol) Nickel(II)acetat-Tetrahydrat mit 43 mg (0.17 mmol) 1,2-Hexadecandiol, 0.2 mL (0.63 mmol) Ölsäure sowie 0.2 mL (0.61 mmol) Oleylamin versetzt und in 10 mL (63 mmol) Diphenylether gelöst. Das erhaltene Gemisch wurde mindestens eine Stunde bei 80 °C im Vakuum gerührt. Es entstand dabei eine grüne Lösung.

7.2.3.3 Darstellung der Nickel-Lösung für Reaktorreaktion (AVV7)

Es wurden 0.840 g (3.36 mmol) Nickel(II)acetat-Tetrahydrat und 0.90 g (3.55 mmol) 1,2-Hexadecandiol in 192 mL (402.03 mmol) Squalen gelöst. Als Stabilisatoren wurden jeweils 4.0 mL (12.6 mmol) Ölsäure, sowie 4.0 mL (12.2 mmol) Oleylamin injiziert. Die Lösung wurde auf 80 °C erhitzt und 3 Stunden bei vermindertem Druck konditioniert. Es wurde drauf

geachtet, dass keine Gasbildung mehr zu erkennen war und sich das 1,2-Hexadecandiol vollständig gelöst hatte. Die klare, blau-grüne Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Schutzgas gelagert.

7.2.3.4 Darstellung der Platin-Lösung für Reaktorreaktion (AVV8)

Es wurden 1.26 g (3.2 mmol) Platin(II)acetylacetonat durch Erwärmen auf 50 °C in 80.0 mL (712.93 mmol) 1,2-Dichlorbenzol und 120 mL (251.27 mmol) Squalen gelöst. Die gelbliche Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Schutzgas gelagert.

7.2.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kolbensynthese (AVV9)

Es wurde die gewünschte Menge Nickel-Lösung (siehe AVV6 bzw. 7) in einen zuvor evakuierten und mit Stickstoff gefluteten 3-Hals-Kolben gegeben. Diese Lösung wurde anschließend auf Injektionstemperatur geheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde zügig die Platin-Lösung (AVV5 bzw. 8) injiziert und die Wachstumstemperatur eingestellt. Nach gewünschter Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mit Hilfe eines Wasserbads auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Aufarbeitung erfolgte gemäß AVV21.

7.2.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktorsynthese (AVV10)

Der Reaktor wurde mit den unter AVV7 und AVV8 beschriebenen Lösungen befüllt, der Fluss mit reinem Lösungsmittel gestartet und alle Parameter (Temperaturen, Flussraten, Mischungsverhältnisse) auf die gewünschten Werte eingestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die Platin-Lösung bei Temperaturen über 100 °C unregelmäßige Platinpartikel bildet und daher nicht auf Temperaturen über 100 °C vorgeheizt werden darf. Nach Erreichen der Sollwerte wurde auf die Ni- und Se-Lösungen umgeschaltet.

Nach Beendigung der NiPt-Produktion wurde das Flusssystem so lange mit reinem Lösungsmittel gespült, bis das aus dem Reaktor ablaufende Lösungsmittel vollständig klar war.

Die Aufarbeitung der Nanopartikel erfolgte gemäß AVV21.

7.2.4 Synthese der PbTe-Nanopartikel

7.2.4.1 Darstellung der Blei-Lösung für Ausgangsreaktion (AVV 11)

Es wurden 0.760 g (2.00 mmol) Blei(II)acetat-Trihydrat, 2 mL (6.3 mmol) Ölsäure und 10 mL (63 mmol) Diphenylether eingewogen und auf 80 °C bei vermindertem Druck erwärmt. Die Lösung wurde dann 1 h im Rückfluss konditioniert. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Schutzgas gelagert.

7.2.4.2 Darstellung der Tellur-Lösung für Ausgangsreaktion (AVV 12)

Es wurden in der Glovebox 2.552 g (20 mmol) Tellur eingewogen und mit 80 mL (179.3 mmol) Tri-*n*-octylphosphin versetzt. Die Lösung wurde bei 250 °C solange gerührt, bis sich der komplette Feststoff gelöst hatte. Anschließend wurde die gelb-grüne Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Schutzgas gelagert.

7.2.4.3 Darstellung der Blei-Lösung für Reaktorreaktion (AVV 13)

Es wurden 24.32 g (64.1 mmol) Blei(II)acetat-Trihydrat in 320 mL (670.1 mmol) Squalen und 64 mL (201.6 mmol) Ölsäure gelöst. Die Lösung wurde auf 100 °C erwärmt und 3 Stunden bei vermindertem Druck konditioniert. Während des Abkühlens wurde die Lösung bei 50 °C mit 16 mL (48.8 mmol) Oleylamin versetzt und erneut bei vermindertem Druck konditioniert. Die Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Schutzgas gelagert.

7.2.4.4 Darstellung der Tellur-Lösung für Reaktorreaktion (AVV 14)

Es wurden 4.78 g (37.5 mmol) Tellur in der Glovebox in 150 mL Tri-*n*-octylphosphin aufgeschlämmt und durch Erhitzen auf 250 °C gelöst. Die gelb-grüne Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit zuvor bei 100 °C und vermindertem Druck 3 Stunden konditionierten 250 mL (523.5 mmol) Squalen vermischt und unter Schutzgas gelagert.

7.2.4.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kolbensynthese (AVV 15)

Es wurde die gewünschte Menge Blei-Lösung (siehe AVV11 bzw. 13) in einen zuvor evakuierten und mit Stickstoff gefluteten 3-Hals-Kolben gegeben. Diese Lösung wurde anschließend auf Injektionstemperatur geheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde zügig die Tellur-Lösung (AVV12 bzw. 14) injiziert und die Wachstumstemperatur eingestellt. Nach gewünschter Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mit Hilfe eines Wasserbads auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Aufarbeitung erfolgte gemäß AVV21.

7.2.4.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktorsynthese (AVV16)

Der Reaktor wurde mit den unter AVV13 und AVV14 beschriebenen Lösungen befüllt, der Fluss mit reinem Lösungsmittel gestartet und alle Parameter (Temperaturen, Flussraten, Mischungsverhältnisse) auf die gewünschten Werte eingestellt. Nach Erreichen der Sollwerte wurde auf die Pb- und Te-Lösungen umgeschaltet.

Nach Beendigung der PbTe-Produktion wurde das Flusssystem so lange mit reinem Lösungsmittel gespült, bis das aus dem Reaktor ablaufende Lösungsmittel vollständig klar war.

Die Aufarbeitung der Nanopartikel erfolgte gemäß AVV21.

7.2.5 Synthese der CdSe/CdS-Kern-Schale-Nanopartikel

7.2.5.1 Darstellung der Schwefellösung für Kolbenreaktion (AVV17)

Es wurden in der Glovebox 144 mg (0.63 mmol) Cadmium(II)acetat und 0.360 mL (1.80 mmol) Bis(trimethylsilyl)sulfid in 5.0 mL (11 mmol) TOP bei Raumtemperatur gelöst und unter Schutzgasatmosphäre aufbewahrt.

7.2.5.2 Darstellung der Schwefellösung für Reaktorreaktion (AVV18)

Es wurden in der Glovebox 460 mg (2.00 mmol) Cadmium(II)acetat und 1.15 mL (5.75 mmol) Bis(trimethylsilyl)sulfid in 16.0 mL (35.1 mmol) TOP bei Raumtemperatur ge-

löst und mit zuvor bei 100 °C und vermindertem Druck 3 Stunden konditionierten 184 mL (385.3 mmol) Squalen vermischt und unter Schutzgas gelagert.

7.2.5.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Kolbensynthese (AVV19)

Die CdSe-Synthese wurde wie in AVV3 beschrieben durchgeführt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde die CdSe-Lösung ohne Aufarbeitung auf die gewünschte Shellwachstumstemperatur gebracht und schnell die in AVV17 beschriebene Lösung injiziert. Nach gewünschter Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung mit Hilfe eines Wasserbads auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Aufarbeitung erfolgte gemäß AVV21.

7.2.5.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift für Reaktorsynthese (AVV20)

Der Reaktor wurde mit den unter AVV1, AVV2 und AVV18 beschriebenen Lösungen befüllt, der Fluss mit reinem Lösungsmittel gestartet und alle Parameter (Temperaturen, Flussraten, Mischungsverhältnisse) auf die gewünschten Werte eingestellt. Nach Erreichen dieser Werte wurde auf die Cd- und Se-Lösungen umgeschaltet und die in-situ Messungen gestartet.

Bei Erreichen der gewünschten optischen Eigenschaften der CdSe-Nanopartikel wurde zusätzlich die Shellprecursorlösung zugeführt.

Nach Beendigung der CdSe/CdS-Produktion wurde das Flusssystem so lange mit reinem Lösungsmittel gespült, bis keine Nanopartikel mehr durch Absorptionsspektroskopie gefunden werden konnten.

Die Aufarbeitung der Nanopartikel erfolgte gemäß AVV21.

7.2.6 Aufarbeitung der Partikel (AVV21)

Die Reaktionslösung wurde mit absolutem Ethanol versetzt, bis sich eine leichte Trübung zeigte. Anschließend wurde die Lösung bei 4500 U/min zentrifugiert und der klare Überstand abdekantiert. Die Nanopartikel wurden in Chloroform gelöst, erneut mit absolutem Ethanol versetzt und bei 4500 U/min zentrifugiert. Anschließend wurden die Nanopartikel in Chloroform gelöst, zur Charakterisierung verwandt und gelagert.

7.3 Charakterisierungsmethoden

Folgende Charakterisierungsmethoden wurden für diese Arbeit angewandt:

UV-VIS Absorptionsspektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie, Röntgendiffraktometrie, Lichtstreuung und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM).

7.3.1 UV-VIS Absorptionsspektroskopie

Die Messungen außerhalb des Reaktors wurden an einem Cary 50 UV-VIS Spektrometer der Firma Varian durchgeführt.

Hierzu wurde die jeweilige Probe in einem organischen Lösungsmittel (in der Regel Chloroform) gelöst und anschließend in einer Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm vermessen, nachdem zuvor ein Nullabgleich mit dem reinen Lösungsmittel erfolgt war. Durch Messung der eingestrahnten Intensität vor und nach dem Durchstrahlen der Probe lässt sich mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes die optische Dichte der Lösung berechnen.

$$OD = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 35}$$

mit OD optische Dichte

I Strahlungsintensität nach Probendurchgang

I₀ Strahlungsintensität vor Probendurchgang

ε Extinktionskoeffizient (wellenlängenabhängig)

c Konzentration

d Schichtdicke

Um den Verlauf der optischen Dichte über den zu vermessenden Wellenlängenbereich zu erhalten, wird das eingestrahlte Licht vor Probendurchgang monochromatisiert und diese Wellenlänge variiert.

Für die Messungen im Fluss wurde ein Spektrometer der Firma M.U.T. verwendet. Dieses Spektrometer besteht aus einem Lampenteil FEXS 1565 mit einer 150 W Xenonbogenlampe und einer 6.5 W Halogenlampe. Der Detektor TIBS 1500 besteht aus einem Dioden-Array. Dieses ermöglicht besonders kurze Messzeiten. Das Gerät besitzt einen Messbereich von 200 bis 1700 nm und ist somit für Messungen im UV-VIS und NIR Bereich geeignet. Die

Einkopplung in den Fluss erfolgte über Lichtleiterkabel. Als Küvetten wurden Durchflussküvetten aus Quarzglas der Firma Hellma verwendet. Sie besaßen eine Schichtdicke von 1.5 bzw. 0.2 nm.

7.3.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektroskopie außerhalb des Reaktors wurde an einem Eclips-Spektrometer der Firma Varian durchgeführt. Dieses Gerät erlaubt Messungen in einem Bereich von 250 bis 900 nm.

Die Proben waren in einem organischen Lösungsmittel (in der Regel Chloroform) gelöst und befanden sich in einer Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm. Alle Proben hatten etwa eine optische Dichte von ca. 0.1 bei der Anregungswellenlänge von 480 nm. Als Schlitzweite für die Messungen wurde eine Einstellung von 1 nm gewählt.

Für die Messungen im Fluss wurde das Spektrometer der Firma M.U.T. verwendet, das bereits unter 7.3.1 beschrieben wurde. Dieses Spektrometer besitzt einen Messbereich von 200 bis 1700 nm und ist somit für Messungen im UV-VIS und NIR Bereich geeignet. Die Einkopplung in den Fluss erfolgte über Lichtleiterkabel. Als Küvetten wurden Flussküvetten aus Quarzglas der Firma Hellma verwendet. Sie besaßen eine Schichtdicke von 1.5 bzw. 0.2 nm.

7.3.3 Röntgendiffraktometrie

Diese Messungen wurden an einem X'pert System der Firma Philips mit Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Als Röntgenlicht wurde die Kupfer-K_α-Strahlung der Glühkathode verwendet. Die Kupfer-K_β-Strahlung wurde durch einen Nickelfilter absorbiert.

Die Proben wurden durch langsames Auftropfen einer kolloidalen Lösung auf einen Silicium-Wafer aufgetragen und anschließend gemessen.

Durch Beugung der Röntgenstrahlung an den Atomen, die in einem Kristall regelmäßig in Netzebenen angeordnet sind, entsteht ein Interferenzbild. Diese Beugung folgt dem Braggschen Gesetz, gezeigt in Gleichung 36.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Gl. 36

mit	n	1, 2, 3, 4, ...
	λ	Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes
	d	Netzebenenabstand
	θ	Einfallswinkel

Maxima sind daher unter diesen Winkeln zu messen, bei denen der Gangunterschied zwischen zwei an benachbarten Netzebenen gestreuten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der eingestrahnten Wellenlänge beträgt.

Das entstandene Röntgendiffraktogramm erlaubt daher zum einen durch Vergleich mit Literaturspektren die Identifikation der hergestellten Verbindung und ihrer Kristallstruktur.

Zum anderen ist es möglich, aus der bei Nanopartikeln durch auftretende Kristallverzerrung entstehenden Reflexverbreiterung durch Anwendung der Debye-Scherrer-Gleichung den Durchmesser des kristallinen Bereiches zu bestimmen.^[102]

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{H_B \cdot \cos \theta}$$

Gl. 37

D	mittlerer Durchmesser der kristallinen Domänen in den Nanoteilchen
K	Formfaktor (0.89 für sphärische Teilchen, sonst 0.8 – 1.2) ^[103]
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung (Kupfer-K _{α1} λ 1=0.15418 nm)
H _B	Halbwertsbreite des Reflexes (in rad)
θ	Beugungswinkel des Reflexes (in rad)

Da die Reflexe im Röntgendiffraktogramm ausschließlich durch den kristallinen Teil der Nanoteilchen verursacht werden, wird durch diese Rechnung auch nur der mittlere Durchmesser der kristallinen Domänen bestimmt. Der so berechnete Durchmesser kann daher nur bei vollständig kristallinen Nanoteilchen mit dem aus den TEM-Aufnahmen ermittelten Durchmesser übereinstimmen. Bei teilweise amorphen Proben ist der mit der Debye-Scherrer-Formel bestimmte Wert kleiner.

Außerdem können Textur-Effekte, die durch bevorzugte Orientierung der Nanokristalle beim Eintrocknen der kolloidalen Lösung auf dem Silicium-Wafer entstehen, die Ergebnisse verändern. Diese Effekte werden vor allem bei anisotroper Kristallausdehnung beobachtet.

7.3.4 Lichtstreuung

Die Größe der im Reaktor produzierten PbTe-Nanopartikel wurde durch Lichtstreuung bestimmt. Hierzu wurde ein Nano ZS ZEN 3600 der Firma Malvern verwendet. Der eingebaute Laser besitzt eine Wellenlänge von 633 nm, die Größe der Partikel wird durch dynamische Lichtstreuung berechnet.

Hierzu wurden die Proben in Toluol aufgenommen und in einer Quarzglasküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm vermessen.

7.3.5 Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Alle TEM-Aufnahmen wurden mit einem Elektronenmikroskop der Firma Jeol, Modell JEM-1011 aufgenommen. Der Elektronenstrahl wurde hierbei mit einer LaB₆-Kathode erzeugt und mit 100 kV beschleunigt.

Als Probenträger diente ein mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz. Bei der Präparation wurde ein Tropfen einer stark verdünnten kolloidalen Lösung der entsprechenden Probe in Toluol auf das Kupfernetz aufgebracht und eingetrocknet.

Die Bilder wurden mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

Der Aufbau des Elektronenmikroskops entspricht im Prinzip dem Aufbau eines Lichtmikroskops. Und ist in Abbildung 176 dargestellt. Die Elektronen werden in der Elektronenquelle, oft eine LaB₆-Kathode, erzeugt und durch eine angelegte Hochspannung beschleunigt. Anschließend wird der Elektronenstrahl durch zwei Kondensorlinsen so gebündelt, dass die Elektronen parallel zueinander auf das Objekt treffen. Als Linsen fungieren in der Elektronenmikroskopie magnetische Felder, meist durch stromdurchflossene Spulen erzeugt. Die Elektronen werden beim

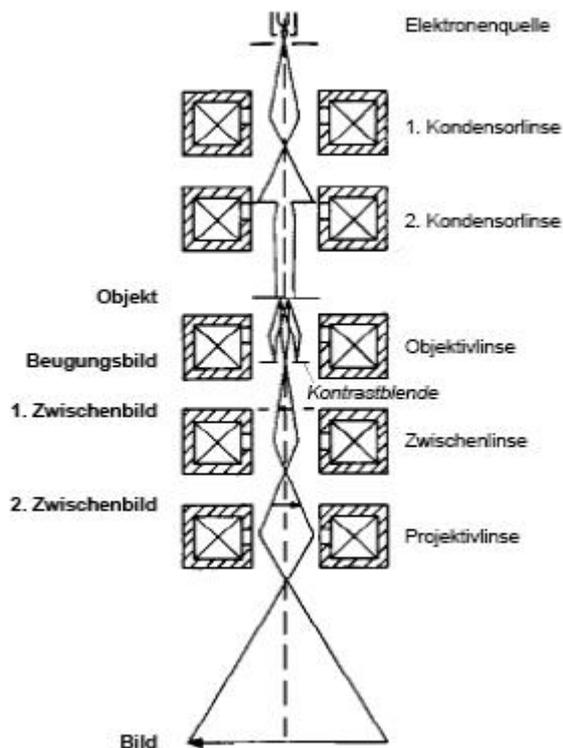


Abb 176: Strahlengang im TEM^[104]

Probendurchgang gebeugt und in der Bildebene der Objektivlinse fokussiert. Dieses durch die Objektivlinse erzeugte Beugungsbild ist noch zu klein und wird daher durch die Zwischenlinse und anschließend durch die Projektivlinse vergrößert. Das so entstandene Bild kann auf einem Leuchtschirm oder mittels einer CCD-Kamera beobachtet werden.

Trifft der Elektronenstrahl auf die Probe, so sind verschiedenen Wechselwirkungen mit den Atomen der Probe möglich. Ist die Probenschicht zu dick, kann dies zur ungewollten Absorption von Elektronen führen, die daher nicht mehr zum Bild beitragen können. Werden die Elektronen an der Probe gestreut, so kann dies elastisch als auch inelastisch geschehen. Der Grad der Beugung nimmt dabei mit der Atommasse zu. Ist die Auflösung des Elektronenmikroskops, bestimmt durch die Beschleunigungsspannung der Elektronen, groß genug, können in dem Beugungsbild bei kristallinen Proben auch die Netzebenen gesehen werden.

Daher können durch die Transmissionselektronenmikroskopie wichtige Informationen über die Morphologie und die Größenverteilung der Partikel gewonnen werden. Auch die Kristallinität der Probe lässt sich in den hochauflösenden Aufnahmen erkennen.

8 Literatur

- [1] W. Rasband: National Institutes of Health, USA, Java, 1.3.1, **2003**.
- [2] A. Henglein, *Chem. Rev.* **89** (1989), 1861.
- [3] M. G. Bawendi, M. Steigerwald, L. E. Brus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41** (1990), 477.
- [4] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **32** (1993), 41.
- [5] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 13226.
- [6] A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000), 6514.
- [7] T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* **13** (2001), 3843.
- [8] <http://www.aldrich.com>
- [9] K. Winnacker, L. Küchler, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Band 2: Neue Technologien*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [10] T. Castro, R. P. Andres, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **42** (1990), 8548.
- [11] T. P. Martin, U. Zimmermann, *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 2322.
- [12] A. N. Goldstein, A. P. Alivisatos, *Science* **256** (1992), 1425.
- [13] M. Haase, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 6756.
- [14] S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos, *Science* **265** (1994), 373.
- [15] A. P. Alivisatos, *Mater. Res. Soc. Bull.* **20** (1995), 23.
- [16] J. J. Shiang, R. K. Grubbs, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 13886.
- [17] <http://www.landolt-börnstein.com>
- [18] C. R. Kagan, C. B. Murray, *IBM J. Res. & Dev.* **45** (2001), 47.
- [19] J. Adair, L. Wang, *Mater. Sci. Eng* **23** (1998), 139.
- [20] L. Becerra, C. Murray, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem.* **100** (1994), 3297.
- [21] C. R. Bowers, A. Pines, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 9400.
- [22] V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 4109.
- [23] A. Guzelian, A. P. Alivisatos, J. R. Heath, *J. Phys. Chem.* **100** (1996), 7212.
- [24] A. Henglein, *Chem. Rev.* **89** (1989), 1861.
- [25] K. Ahrenstorf, *Diss. Universität Hamburg* **2008**.
- [26] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993), 8706.
- [27] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950), 4847.
- [28] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **30** (2000), 545.
- [29] J. H. Nakat, G. D. Willet, *Inorg. Chem.* **30** (1991), 2957.
- [30] J. Niehaus, *Diplomarbeit Universität Hamburg* **2004**.
- [31] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **291** (2001), 2115.

- [32] S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **85** (1999), 4325.
- [33] C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, *MRS Bulletin* **26** (2001), 985.
- [34] F. W. Wise, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000), 773.
- [35] G. Schmid, Nanoparticles, 1. A., Wiley VCH, Weinheim, **2004**.
- [36] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 12. A., Oldenbourg Verlag, München Wien, **1999**.
- [37] P. Atkins, Physikalische Chemie, 2. A., Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [38] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, *JETP Lett.* **34** (1981), 345.
- [39] T. Vossmeier, A. Eychmüller, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **98** (1994), 7665.
- [40] A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **16**, (1982), 772.
- [41] Y. Nosaka, *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 5054.
- [42] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **80** (1984), 4403.
- [43] P. E. Lippens, M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **39** (1989), 10935.
- [44] N. A. Hill, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **99** (1993), 3703.
- [45] N. A. Hill, K. B. Whaley, *J. Chem. Phys.* **100** (1994), 2831.
- [46] D. M. Mittleman, V. L. Colvin, *et al. Phys. Rev. B: Condens Matter* **49** (1994), 14435.
- [47] J. Rockenberger, *Diss. Universität Hamburg* **1998**.
- [48] D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **53** (1996), 16338.
- [49] G. Schlegel, *Diss. Universität Mainz* **2005**.
- [50] O. Labeau, P. Tamarat, B. Lounis, *Phys. Rev. Lett.* **25** (2003), 257404.
- [51] V. Klimov, s. Ivanov, *Nature* **447** (2007), 441.
- [52] J. Li, Y. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003), 12567
- [53] D. Talapin, H. Weller, *Nano Let., Vol. 3* **12** (2003), 1677.
- [54] R. Xie, A. Mews, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005), 7480.
- [55] K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New, York, **2001**.
- [56] R. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, Vol. 57, CRC Press, Cleveland, **1976**.
- [57] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1999**.
- [58] F. J. Himpsel, J. E. Ortega, R. F. Willis, *Advances in Physics* **47** (1998), 511.
- [59] K. J. Kirk, *Contemporary Physics* **41** (2000), 61.
- [60] N. A. Spaldin, *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, **2003**.
- [61] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, **1972**.

- [62] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, *Chem. Mater.* **8** (1996), 1770.
- [63] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, 3. A., Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [64] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie*, 5. A., Springer-Verlag, Berlin, **2005**.
- [65] <http://www.chemgapedia.de>
- [66] K. Stange, *Angewandte Statistik*, Springer-Verlag, Berlin, **1970**.
- [67] O. Himmelblau, K. Bischoff, *Process Analysis and Simulation*, Wiley & Sons, New York, **1968**.
- [68] P. Danckwerts, *Chem. Eng. Sci.* **9** (1953), 1.
- [69] R. Aris, *Chem. Eng. Sci.* **9** (1959), 266.
- [70] E. Naumann, B. Buffham, *Mixing in Continuous Flow Systems*, Wiley & Sons, New York, **1983**.
- [71] U. Pallaske, *Chem.-Ing. Techn.* **56** (1984), 46.
- [72] G. Hagen, *Poggendorffs Ann.* (1839), 423.
- [73] C. R. Poisseuille, *Acad. Paris* **11** (1840), 961.
- [74] G. Box, W. Hunter, J. Hunter, *Statistics for Experiments* Wiley & Sons, New York, **1978**.
- [75] A. Kheri, J. Cornell, T. Dekker, *Response Surfaces, Design and Analysis* ASQC Quality Press, New York, **1987**.
- [76] V. Aleksandrovic, *Diss. Universität Hamburg* **2006**.
- [77] D. Doehlert, *Appl. Stat.* **19** (1970), 231.
- [78] <http://pubs.rsc.org/ej/JM/2003/b306108f/>
- [79] H. Nakamura, P. Mulvaney, *Chem. Commun.* (2002), 2844.
- [80] J. Edel, A. deMello, *Chem. Commun.* (2002), 1136.
- [81] E. Chan, R. Mathies, A. P. Alivisatos, *Nano Let.* Vol 3 **2** (2003), 199.
- [82] B. Yen, M. G. Bawendi, *Adv. Mat.* 15 **21** (2003), 1858.
- [83] B. Yen, M. G. Bawendi, *Angew. Chem* **177** (2005), 5583.
- [84] J. Wagner, M. Köhler, *Nano Let.* Vol 5 **4** (2005), 685.
- [85] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, Ö. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003), 9090.
- [86] V. Haverkamp, *Charakterisierung einer Mikroblasensäule* Fortschrittsbericht, Reihe 3, Nr. 771, VDI, **2003**.
- [87] S. M. Nie, W. C. Chan, *Science* **281** (1998), 2013.
- [88] W. Huynh, A. P. Alivisatos, *Science* **295** (2002), 2425.

- [89] A. Malko, M. G. Bawendi, *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002), 1303.
- [90] S. H. Kim, K. L. Wang, J. R. Heath, *Appl. Phys. Lett.* **74** (1999), 317.
- [91] I. Mekis, D. Talapin, H. Weller, *J. Phys. Chem. B.* **107** (2003), 7454.
- [92] D. Talapin, A. Rogach, H. Weller, *Nano Lett.* **1** (2001), 207.
- [93] JCPDS-International Centre for Diffraction Data (2001).
- [94] D. Mathieu, Logiciel, *NEMROD. LPRAI.*, Marseille, **1999**.
- [95] K. Ahrenstorf, O. Albrecht, H. Heller, A. Kornowski, D. Görlitz, H. Weller, *Small* **3** (2007), 271.
- [96] A. L. Efros, A. L. Efros, *Sov. Phys.-Semiconductors* **16** (1982), 772.
- [97] J. Murphy, O. Micic, A. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006), 3241.
- [98] S. Kershaw, M. Harrison, A. Rogach, A. Kornowski, *IEEE Vol. 6* **3** (2000), 534.
- [99] P. W. France, Ed., *Optical Fiber Lasers and Amplifiers*, London, U.K.: Blackie, **1991**.
- [100] E. Desurvire, *Erbium-Doped Amplifiers*, New York: Wiley, **1994**.
- [101] J. Niehaus, *Diplomarbeit Universität Hamburg* **2004**.
- [102] P. Debye, P. Scherrer, *Nachrichten von der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* (1918), 101.
- [103] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1974**.
- [104] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, 2. A, Springer, Berlin, **1989**.

9 Anhang

9.1 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AVV	Allgemeine Versuchsvorschrift
Bo	Bodensteinzahl
bzw.	beziehungsweise
CCD	Charge Coupled Device
Cd	Cadmium
CdMe ₂	Dimethylcadmium
Cd(OAc) ₂	Cadmiumacetat
CdS	Cadmiumsulfid
CdSe	Cadmiumselenid
d	(Partikel-)Durchmesser
DPE	Diphenylether
d.h.	das heißt
EBR	Exziton Bohr Radius
FEP	Perfluorethylenpropylen-Copolymer
Gl.	Gleichung
HOMO	Highest Occupied Molecule Orbital
iSR	ideales Strömungsrohr
KEL-F	Polychlortrifluorethylen
kRK	kontinuierlicher Rührkessel
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LUMO	Lowest Unoccupied Molecule Orbital
ISR	laminar durchströmtes Strömungsrohr
NC	Nanokristall
Ni	Nickel
NiPt	Nickelplatin
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
Nr.	Nummer
Pb	Blei

PbTe	Bleitellurid
PEEK	Polyetheretherketon
Pt	Platin
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RK	Rührkessel
Se	Selen
SR	Strömungsrohr
Tab.	Tabelle
Te	Tellur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TOP	Tri-n-Octylphosphan
TOPO	Tri-n-Octylphosphanoxid
XRD	Röntgendiffraktometrie

9.2 Chemikalien

Chemikalien	Firma	Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze
Bleiacetat-Hydrat	Aldrich	07, 08, 09 Gefahr Repr. Kat. 1A	302-332-360- 373-410	201-273-308- 313-501
Cadmiumacetat	Chempur	07, 09 Achtung	302-312-332- 410	273-280-501
Chloroform	Merck	07, 08 Achtung Karz. Kat 2	302-315-351- 373	281
1,2-Dichlorbenzol	Merck	07, 09 Achtung	302-315-319- 335-410	261-273-305- 351-338
Diphenylether 99 %	Aldrich	05 Gefahr	318	280-305-351- 338
1-Dodecen	Aldrich	07 Achtung	317-413	280
Ethanol	Merck	02 Gefahr	225	210
1,2-Hexadecandiol tech. 90 %	Aldrich	-	-	-
Nickel(II)-acetat*Hydrat	Alfa Aesar	07, 08, 09 Gefahr Karz. Kat. 1A Mut. Kat. 2 Repr. Kat. 1B	302-317-332- 334-341-350- 360-372-410	201-261-273- 280-308-313- 501
1-Octadecen	Aldrich	08 Gefahr	304	301-310-331

Chemikalien	Firma	Piktogramme	H-Sätze	P-Sätze
Oleylamin tech. > 70 %	Fluka	05, 09 Gefahr	314-400	273-280-305- 351-338
Ölsäure tech. 90 %	Aldrich	07 Achtung	315	-
Platin(II)-acetylacetonat 98 %	ABCR	07, 08 Achtung Repr. Kat. 2	302-312-315- 319-332-335- 361	261-280-305- 351-338
Selen	Alfa Aesar	06, 07 Gefahr	301-331-373- 413	261-301-310- 311
Squalan	Merck	07 Achtung	315-319-335	261-305-351- 338
Squalen	Fluka	-	-	-
Tellur	Chempur	06 Gefahr	301	301-310
Toluol	Merck	02, 07, 08 Gefahr Repro. Kat. 2	225-304-315- 336-361-373	210-261-281- 301-310-331
Hexamethyldisilathian	Aldrich	02, 07, 08 Gefahr	225-319-334- 335	210-261-305- 351-338-342
Tri-n-octylphospin	Fluka	05 Gefahr	314	280-305-351- 338-310

9.3 Gefahrenhinweise und Sicherheitsratschläge

Piktogramme



- | | |
|----|-----------------------|
| 01 | explosionsgefährlich |
| 02 | entzündbar |
| 03 | oxidierend |
| 04 | Gase unter Druck |
| 05 | ätzend |
| 06 | akute Toxizität |
| 07 | Achtung/Gefahr |
| 08 | gesundheitsgefährlich |
| 09 | umweltgefährlich |

Gefahrenhinweise (H-Sätze): Physikalische Hinweise

- | | |
|------|--|
| H200 | Instabil, explosiv. |
| H201 | Explosiv, Gefahr der Massenexplosion. |
| H202 | Explosiv; große Gefahr durch Splitter, Spreng- und Wurfstücke. |
| H203 | Explosiv; Gefahr durch Feuer, Luftdruck oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke. |
| H204 | Gefahr durch Feuer oder Splitter, Spreng- und Wurfstücke. |
| H205 | Gefahr der Massenexplosion bei Feuer. |
| H220 | Extrem entzündbares Gas. |
| H221 | Entzündbares Gas. |
| H222 | Extrem entzündbares Aerosol. |
| H223 | Entzündbares Aerosol. |
| H224 | Flüssigkeit und Dampf extrem entzündbar. |
| H225 | Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar. |
| H226 | Flüssigkeit und Dampf entzündbar. |
| H228 | Entzündbarer Feststoff. |
| H240 | Erwärmung kann Explosion verursachen. |
| H241 | Erwärmung kann Brand oder Explosion verursachen. |
| H242 | Erwärmung kann Brand verursachen. |
| H250 | Entzündet sich in Berührung mit Luft von selbst. |
| H251 | Selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten. |
| H252 | In großen Mengen selbsterhitzungsfähig; kann in Brand geraten. |

H260	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase, die sich spontan entzünden können.
H261	In Berührung mit Wasser entstehen entzündbare Gase.
H270	Kann Brand verursachen oder verstärken; Oxidationsmittel.
H271	Kann Brand oder Explosion verursachen; starkes Oxidationsmittel.
H272	Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.
H280	Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.
H281	Enthält tiefkaltes Gas; kann Kälteverbrennungen oder -Verletzungen verursachen.
H290	Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.

Gefahrenhinweise (H-Sätze): Gesundheitsgefahren

H300	Lebensgefahr bei Verschlucken.
H301	Giftig bei Verschlucken.
H302	Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein.
H310	Lebensgefahr bei Hautkontakt.
H311	Giftig bei Hautkontakt.
H312	Gesundheitsschädlich bei Hautkontakt.
H314	Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
H315	Verursacht Hautreizungen.
H317	Kann allergische Hautreaktionen verursachen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H319	Verursacht schwere Augenreizung.
H330	Lebensgefahr bei Einatmen.
H331	Giftig bei Einatmen.
H332	Gesundheitsschädlich bei Einatmen.
H334	Kann bei Einatmen Allergie, asthmaartige Symptome oder Atembeschwerden verursachen.
H335	Kann die Atemwege reizen.
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
H340	Kann genetische Defekte verursachen.
H341	Kann vermutlich genetische Defekte verursachen.
H350	Kann Krebs erzeugen.
H351	Kann vermutlich Krebs erzeugen.
H360	Kann die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
H361	Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen oder das Kind im Mutterleib schädigen.
H362	Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
H370	Schädigt die Organe.
H371	Kann die Organe schädigen.
H372	Schädigt die Organe.
H373	Kann die Organe schädigen.

Gefahrenhinweise (H-Sätze): Umweltgefahren

H400	Sehr giftig für Wasserorganismen.
H410	Sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung.
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H412	Schädlich für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.
H413	Kann für Wasserorganismen schädlich sein, mit langfristiger Wirkung.

Gefahrenhinweise (EUH-Sätze): Leftovers

EUH 001	In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
---------	--

EUH 006	Mit und ohne Luft explosionsfähig
EUH 014	Reagiert heftig mit Wasser.
EUH 018	Kann bei Verwendung explosionsfähige/entzündbare Dampf/Luft-Gemische bilden.
EUH 019	Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
EUH 044	Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluss.
EUH 029	Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
EUH 031	Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase
EUH 032	Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
EUH 066	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
EUH 070	Giftig bei Berührung mit den Augen.
EUH 071	Wirkt ätzend auf die Atemwege.
EUH 059	Die Ozonschicht schädigend.
EUH 201	Enthält Blei. Nicht für den Anstrich von Gegenständen verwenden, die von Kindern gekaut oder gelutscht werden könnten.
EUH 201A	Achtung! Enthält Blei.
EUH 202	Cyanacrylat. Gefahr. Klebt innerhalb von Sekunden Haut und Augenlider zusammen. Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
EUH 203	Enthält Chrom (VI). Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 204	Enthält Isocyanate. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 205	Enthält epoxidhaltige Verbindungen. Kann allergische Reaktionen hervorrufen.'
EUH 206	Achtung! Nicht zusammen mit anderen Produkten verwenden, da gefährliche Gase (Chlor) freigesetzt werden können.
EUH 207	Achtung! Enthält Cadmium. Bei der Verwendung entstehen gefährliche Dämpfe. Hinweise des Herstellers beachten. Sicherheitsanweisungen einhalten.
EUH 208	Kann allergische Reaktionen hervorrufen.
EUH 209	Kann bei Verwendung leicht entzündbar werden.
EUH 209A	Kann bei Verwendung entzündbar werden.
EUH 210	Sicherheitsdatenblatt auf Anfrage erhältlich.
EUH 401	Zur Vermeidung von Risiken für Mensch und Umwelt die Gebrauchsanleitung einhalten.

Sicherheitshinweise (P-Sätze): Allgemeines

P101	Ist ärztlicher Rat erforderlich, Verpackung oder Kennzeichnungsetikett bereithalten.
P102	Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen
P103	Vor Gebrauch Kennzeichnungsetikett lesen.

Sicherheitshinweise (P-Sätze): Prävention

P201	Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.
P202	Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.
P210	Von Hitze/Funken/offener Flamme/heißen Oberflächen fernhalten. Nicht rauchen.
P211	Nicht gegen offene Flamme oder andere Zündquelle sprühen.
P220	Von Kleidung/.../brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.
P221	Mischen mit brennbaren Stoffen/... unbedingt verhindern
P222	Kontakt mit Luft nicht zulassen.
P223	Kontakt mit Wasser wegen heftiger Reaktion und möglichem Aufflammen unbedingt verhindern.
P230	Feucht halten mit ...
P231	Unter inertem Gas handhaben.
P232	Vor Feuchtigkeit schützen.
P233	Behälter dicht verschlossen halten.
P234	Nur im Originalbehälter aufbewahren.

P235	Kühl halten.
P240	Behälter und zu befüllende Anlage erden.
P241	Explosionssgeschützte elektrische Betriebsmittel/Lüftungsanlagen/Beleuchtung/... verwenden.
P242	Nur funkenfreies Werkzeug verwenden.
P243	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
P244	Druckminderer frei von Fett und Öl halten.
P250	Nicht schleifen/stoßen/.../reiben.
P251	Behälter steht unter Druck: Nicht durchstechen oder verbrennen, auch nicht nach der Verwendung.
P260	Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
P261	Einatmen von Staub/Rauch/Gas/Nebel/Dampf/Aerosol vermeiden.
P262	Nicht in die Augen, auf die Haut oder auf die Kleidung gelangen lassen.
P263	Kontakt während der Schwangerschaft/und der Stillzeit vermeiden.
P264	Nach Gebrauch ... gründlich waschen.
P270	Bei Gebrauch nicht essen, trinken oder rauchen.
P271	Nur im Freien oder in gut belüfteten Räumen verwenden.
P272	Kontaminierte Arbeitskleidung nicht außerhalb des Arbeitsplatzes tragen.
P273	Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P281	Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.
P282	Schutzhandschuhe/Gesichtsschild/Augenschutz mit Kälteisolierung tragen.
P283	Schwer entflammbare/flammhemmende Kleidung tragen.
P284	Atemschutz tragen.
P285	Bei unzureichender Belüftung Atemschutz tragen.
P231+P232	Unter inertem Gas handhaben. Vor Feuchtigkeit schützen.
P235+P410	Kühl halten. Vor Sonnenbestrahlung schützen.

Sicherheitshinweise (P-Sätze): Reaktion

P301	Bei Verschlucken:
P302	Bei Berührung mit der Haut:
P303	Bei Berührung mit der Haut (oder dem Haar):
P304	Bei Einatmen:
P305	Bei Kontakt mit den Augen:
P306	Bei kontaminierter Kleidung:
P307	Bei Exposition:
P308	Bei Exposition oder falls betroffen
P309	Bei Exposition oder Unwohlsein:
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P311	GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P312	Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P313	Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P314	Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P315	Sofort ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P320	Besondere Behandlung dringend erforderlich (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P321	Besondere Behandlung (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P322	Gezielte Maßnahmen (siehe ... auf diesem Kennzeichnungsetikett).
P330	Mund ausspülen.
P331	KEIN Erbrechen herbeiführen.
P332	Bei Hautreizung:
P333	Bei Hautreizung oder -ausschlag:
P334	In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
P335	Lose Partikel von der Haut abbürsten.

- P336 Vereiste Bereiche mit lauwarmem Wasser auftauen. Betroffenen Bereich nicht reiben.
- P337 Bei anhaltender Augenreizung:
P338 Eventuell Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
- P340 Die betroffene Person an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P341 Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P342 Bei Symptomen der Atemwege:
P350 Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
P351 Einige Minuten lang behutsam mit Wasser ausspülen.
P352 Mit viel Wasser und Seife waschen.
P353 Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P360 Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P361 Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen.
P362 Kontaminierte Kleidung ausziehen und vor erneutem Tragen waschen.
P363 Kontaminierte Kleidung vor erneutem Tragen waschen.
- P370 Bei Brand:
P371 Bei Großbrand und großen Mengen:
P372 Explosionsgefahr bei Brand.
P373 KEINE Brandbekämpfung, wenn das Feuer explosive Stoffe/Gemische /Erzeugnisse erreicht.
- P374 Brandbekämpfung mit üblichen Vorsichtsmaßnahmen aus angemessener Entfernung.
- P375 Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
P376 Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P377 Brand von ausströmendem Gas: Nicht löschen, bis Undichtigkeit gefahrlos beseitigt werden kann.
- P378 ... zum Löschen verwenden.
P380 Umgebung räumen.
P381 Alle Zündquellen entfernen, wenn gefahrlos möglich.
P390 Verschüttete Mengen aufnehmen, um Materialschäden zu vermeiden.
P391 Verschüttete Mengen aufnehmen.
- P301 + P310 Bei Verschlucken: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P301 + P312 Bei Verschlucken: Bei Unwohlsein GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
- P301+P330+P331 Bei Verschlucken: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen.
P302+P334 Bei Kontakt mit der Haut: In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
P302+P350 Bei Kontakt mit der Haut: Behutsam mit viel Wasser und Seife waschen.
P302+P352 Bei Kontakt mit der Haut: Mit viel Wasser und Seife waschen.
P303+P361+P353 Bei Kontakt mit der Haut (oder dem Haar): Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
- P304+P340 Bei Einatmen: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P304+P341 Bei Einatmen: Bei Atembeschwerden an die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert.
- P305+P351+P338 Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.
- P306+P360 Bei Kontakt mit der Kleidung: Kontaminierte Kleidung und Haut sofort mit viel Wasser abwaschen und danach Kleidung ausziehen.
- P307+P311 Bei Exposition: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P308+P313 Bei Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.

P309+P311	Bei Exposition oder Unwohlsein: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P332+P313	Bei Hautreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P333+P313	Bei Hautreizung oder -ausschlag: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P335+P334	Lose Partikel von der Haut abbürsten. In kaltes Wasser tauchen/nassen Verband anlegen.
P337+P313	Bei anhaltender Augenreizung: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P342+P311	Bei Symptomen der Atemwege: GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.
P370+P376	Bei Brand: Undichtigkeit beseitigen, wenn gefahrlos möglich.
P370+P378	Bei Brand: ... zum Löschen verwenden.
P370+P380	Bei Brand: Umgebung räumen.
P370+P380+P375	Bei Brand: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.
P371+P380+P375	Bei Großbrand und großen Mengen: Umgebung räumen. Wegen Explosionsgefahr Brand aus der Entfernung bekämpfen.

Sicherheitshinweise (P-Sätze): Aufbewahrung

P401	... aufbewahren.
P402	An einem trockenen Ort aufbewahren.
P403	An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P404	In einem geschlossenen Behälter aufbewahren.
P405	Unter Verschluss aufbewahren.
P406	In korrosionsbeständigem/... Behälter mit korrosionsbeständiger Auskleidung aufbewahren.
P407	Luftspalt zwischen Stapeln/Paletten lassen.
P410	Vor Sonnenbestrahlung schützen.
P411	Bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C/...aufbewahren.
P412	Nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
P413	Schüttgut in Mengen von mehr als ... kg bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren
P420	Von anderen Materialien entfernt aufbewahren.
P422	Inhalt in/unter ... aufbewahren
P402+P404	In einem geschlossenen Behälter an einem trockenen Ort aufbewahren.
P403+P233	Behälter dicht verschlossen an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P403+P235	Kühl an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P410+P403	Vor Sonnenbestrahlung geschützt an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
P410+P412	Vor Sonnenbestrahlung schützen und nicht Temperaturen von mehr als 50 °C aussetzen.
P411+P235	Kühl und bei Temperaturen von nicht mehr als ... °C aufbewahren.

Sicherheitshinweise (P-Sätze): Entsorgung

P501	Inhalt/Behälter ... zuführen.
P502	Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.

9.4 Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Professor Horst Weller für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis und für die Übertragung einer so aktuellen wie interessanten Aufgabenstellung und für die Unterstützung während der Arbeit bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei Herrn Professor Alf Mews für die Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Besonderer Dank gebührt auch Frau Dr. Florence Benoit-Marquie. Ohne die Zusammenarbeit mit ihr wären die experimental design Studien nicht möglich gewesen.

Auch bedanken möchte ich bei dem Mikroreaktionstechnik-Team der TU Ilmenau für die effiziente Zusammenarbeit bei der Weiterentwicklung des Mischchips für segmented flow, hier besonders Herr Dr. Herwig Döllefeld und Herr Dr. Arne Albrecht.

Frau Almut Barck möchte ich für die vielen durchgeführten XRD-Messungen danken.

Folgenden Personen dürfen auf Grund ihres Beitrages zum Reaktor ebenfalls hier nicht vergessen werden. Frank Bürlü stand mir stets in elektronischen Fragen hilfreich zur Seite und war so wesentlich an dem Aufbau des Reaktors beteiligt. Auch die Werkstatt hat mit ihren Sonderanfertigungen wesentlich zum Gelingen des Projektes mit beigetragen. Besonders hervorheben möchte ich hier Herr Ruth und Herr Uselis. Auch den immer hilfsbereiten Herrn Wellensiek von der Firma Knauer mit seinen unkomplizierten und schnellen Problemlösungen möchte ich hier erwähnen.

Auch allen Mitgliedern des AK Weller möchte ich an dieser Stelle meinen Dank für die gute Arbeitsatmosphäre und die fachlichen Gespräche aussprechen.

Besonders hervorheben möchte hier Frau Dr. Kirsten Ahrentorf für die gute Zusammenarbeit während der NiPt-Experimente, aber natürlich auch bereits während der gesamten Studienzzeit. Unser Teamwork hat die Zeit definitiv bereichert.

Ebenfalls will ich hier auch meinen 23 Praktikanten für die Unterstützung im Labor danken. Besonders hervorheben möchte ich hier Sören Becker und Daniel Tiegs für ihren Beitrag zum Projekt.

Auch Rosemarie Pakula für ihre große Hilfsbereitschaft bei allen anfallenden Fragen und Problemen aus dem nicht-chemischen Bereich sowie Dr. Kathrin Hoppe für den Computersupport möchte ich meinen Dank aussprechen.

Zu guter Letzt sei an dieser Stelle auch meine Familie erwähnt, die durch ihre Unterstützung und ihr Verständnis während des Studiums und auch während der Promotion diese Arbeit erst ermöglicht haben. Vielen Dank !

9.5 Lebenslauf

persönliche Daten Jan-Steffen Niehaus
geboren am 25.01.1979 in Koblenz
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Adresse:
Hohler Weg 7a, 21465 Wentorf
Tel.: 040 / 72919639
niehaus@chemie.uni-hamburg.de



Hochschulbildung November 2004 – März 2008 Universität Hamburg
Promotion

- Arbeitskreis Prof. H. Weller
- Thema: „Aufbau und Charakterisierung einer mikroreaktions-technischen Anlage zur kontinuierlichen Produktion von Nanopartikeln“

April 2004 – Oktober 2004 Universität Hamburg
Diplomarbeit

- Arbeitskreis Prof. H. Weller
- Thema: „Entwicklung von Synthesestrategien für Bleitellurid-Nanopartikel“, Note sehr gut

Oktober 2001 – Oktober 2004 Universität Hamburg
Hauptstudium

- 6 Semester
- Abschluss durch Diplomprüfung, Gesamtnote: sehr gut

Oktober 1999 – Oktober 2001 Universität Hamburg
Grundstudium

- 4 Semester
- Abschluss durch Vordiplomprüfung, Gesamtnote: sehr gut

Schulbildung	1989 - 1998	Gymnasium Wentorf
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Abschluss 1998 mit allgemeiner Hochschulreife, Gesamtnote: sehr gut 	
Berufserfahrung	Februar 2007 – November 2007	CAN GmbH, Hamburg
	wissenschaftlicher Berater	
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Beratung der CAN GmbH in Fragen der Nanopartikelsynthese ▪ Vorbereitung der CAN GbmH auf die Anwendung des kontinuierlichen Produktionsverfahrens 	
	November 2004 – März 2008	Universität Hamburg
	wissenschaftlicher Mitarbeiter	
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Leitung von Übungsgruppen zu den Vorlesungen der Physikalischen Chemie ▪ Ausbildung von Studierenden innerhalb des Forschungspraktikums für Physikalische Chemie ▪ Leitung eines Labors einschließlich Überprüfung der Sicherheitseinrichtungen und analytischen Geräte 	
Fortbildung	Teilnahme an den Seminaren:	
	<ul style="list-style-type: none"> ▪ <i>Betriebswirtschaftliche Grundlagen für Chemiker</i> ▪ <i>Industrielles Kostenmanagement und Controlling für Chemiker</i> ▪ <i>Informatik für Nebenfächler</i> 	
Zusatz-qualifikationen	EDV-Kenntnisse: Microsoft Office, Microcal Origin,	
	Sprachkenntnisse: Englisch fließend in Wort und Schrift	
	Fundierte Kenntnisse der Mikroreaktionstechnik	
	Fundierte Kenntnisse der Nanotechnologie	
	Fundierte Kenntnisse der Elektronenmikroskopie	
Wissenschaftliche Arbeiten	Patentanmeldung „ <i>Reactor for the manufacture of nanoparticles</i> , Vortrag bei Bunsentagung, Graz, Österreich, 2007. Posterpräsentation bei RCS-Tagung, Warwick, England, 2007. Posterpräsentation bei Bunsentagung, Erlangen, Deutschland, 2005	

9.6 Erklärung

Hiermit erkläre ich von Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Ferner versichere ich, dass ich keine früheren Promotionsversuche an dieser oder einer anderen Hochschule unternommen habe.

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass in meine Arbeit Einsicht genommen wird und diese zur Veröffentlichung freigegeben werden darf.

Wentorf, den 01.07.2012

Jan-Steffen Niehaus

