

Optimierung und Upscaling der Synthese  
oberflächenfunktionalisierter Halbleiternanokristalle  
zur Anwendung als Photoinitiatoren für die  
radikalische Polymerisation

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

von  
Matthias Wotocek

Saarbrücken

2018

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde von Januar 2010 bis Dezember 2012 am Institut der Physikalischen Chemie, Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Universität des Saarlandes in der Arbeitsgruppe von Professor Hempelmann angefertigt.

Tag des Kolloquiums:	22.02.2019
Dekan:	Prof. Dr. Guido Kickelbick
Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann Priv.-Doz. Dr. Ralf Kautenburger
Vorsitz:	Prof. Dr. Michael Springborg
Akademischer Beirat:	Dr. Andreas Rammo

Abkürzungen .....	i
Symbole .....	i
<b>1 KURZZUSAMMENFASSUNG / ABSTRACT .....</b>	<b>1</b>
<b>2 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>2</b>
2.1 BMBF-Verbundprojekt „Nanocure“ .....	2
2.2 BMWi-Fördermaßnahme „SIGNO“ .....	2
2.3 Zielsetzung.....	3
<b>3 GRUNDLAGEN .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 Halbleiternanokristalle .....</b>	<b>5</b>
3.1.1 Größenquantisierungseffekt.....	5
3.1.2 Anwendung als Photokatalysator .....	7
3.1.3 Oberflächenmodifikatoren als Mediator .....	7
<b>3.2 Radikalische Polymerisation .....</b>	<b>8</b>
3.2.1 Reaktionsmechanismus .....	8
3.2.2 Radikalstabilisierung .....	10
3.2.3 Einfluss der Halbleiterpartikelgröße .....	11
Anzahl/Volumen-Verhältnis .....	11
Absorption und Streuung .....	12
Dispergierung .....	13
<b>3.3 Nasschemische Fällung von Nanokristallen .....</b>	<b>14</b>
3.3.1 Keimbildung und Wachstum.....	14
Übersättigung.....	14
Keimbildung .....	14
Kristallwachstum.....	15
3.3.2 Alterung .....	17
Ostwald-Reifung.....	17
Agglomeration und Aggregation .....	17
Elektrostatische Stabilisierung .....	18
Sterische Stabilisierung .....	19
3.3.3 Chemische Reaktoren .....	20
Batch-Systeme .....	20
Kontinuierliche Durchflusssysteme.....	20
3.3.4 Nasschemische Fällung von ZnO-Nanopartikeln .....	23
Zinkprecursor und Fällungsreagenz .....	23
Lösungsmittel .....	24
Oberflächenmodifikator.....	24
Fällungsreaktion .....	25
<b>4 EXPERIMENTE .....</b>	<b>26</b>
<b>4.1 Materialien .....</b>	<b>27</b>
<b>4.2 Synthese der ZnO-Nanopartikel .....</b>	<b>27</b>
4.2.1 Batch-Synthese im Labor-Maßstab.....	27
4.2.2 Kontinuierliche Synthese im Labor-Maßstab.....	28
4.2.3 Kontinuierliche Synthese im Technikum-Maßstab .....	29
4.2.4 Synthese von monodispersen Nanopartikeln mit LiOH als Fällungsmittel .....	29
<b>4.3 Oberflächenmodifizierung der ZnO-Nanopartikel .....</b>	<b>30</b>
<b>4.4 Formulierung der oberflächenmodifizierten ZnO-Nanopartikel .....</b>	<b>30</b>

<b>5</b>	<b>CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN</b> .....	31
5.1	Röntgendiffraktometrie .....	31
5.2	Transmissionselektronenmikroskopie .....	32
5.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie .....	33
5.4	Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES) .....	34
5.5	UV/Vis-Spektroskopie .....	34
5.6	HATR-Infrarotspektroskopie .....	37
5.7	Ramanspektroskopie .....	38
5.8	In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie .....	39
5.9	Lichtmikroskopie .....	43
5.10	UV-Labortrockner .....	44
<b>6</b>	<b>OPTIMIERUNG VON SYNTHESE UND VERARBEITUNG DER ZNO-NANOPARTIKEL</b> .....	45
6.1	<b>Synthese der ZnO-Nanopartikel</b> .....	46
6.1.1	Aufarbeitung .....	46
	Reinheit .....	47
	Lagerstabilität .....	48
	Produktausbeute und Reproduzierbarkeit .....	49
6.1.2	Mischungssystem .....	49
	Batch-Synthese .....	50
	Y- und T-Mischer .....	52
	Statischer Mischer .....	55
	Mikroreaktor .....	57
	Freistrahlkollisionsreaktor .....	59
6.1.3	Fördersystem .....	66
	Spritzenpumpen .....	66
	Zahnradpumpen .....	67
6.1.4	Syntheseparameter .....	69
	Geometrie des Freistrahlkollisionsreaktors .....	69
	<i>Freistrah-Abstand</i> .....	69
	<i>Freistrah-Kollisionswinkel</i> .....	70
	Rührstärke und Rührdauer .....	72
	Temperatur .....	75
	OH/Zn-Stöchiometrie .....	76
6.2	<b>Oberflächenmodifizierung der ZnO-Nanopartikel</b> .....	78
6.2.1	Aufarbeitung .....	78
	Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität .....	78
6.2.2	Modifizierungsparameter .....	80
	Temperatur .....	80
	Rührdauer .....	81
	OH/Zn-Stöchiometrie .....	82
	Modifizierungsgrad .....	84
6.3	<b>Formulierung der oberflächenmodifizierten ZnO-Nanopartikel</b> .....	85
6.3.1	Aufarbeitung .....	85
	Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität .....	85
6.3.2	Formulierungsparameter .....	86
	Dispergierleistung .....	86

<b>6.4</b>	<b>UV-Härtung der Formulierungen</b>	88
6.4.1	In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie	88
	Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität	88
	Einfluss der Synthese	90
	<i>Partikelgröße</i>	91
	<i>Partikelgrößenverteilung</i>	91
	<i>Partikeloberflächenladung</i>	92
	<i>LiOH als Fällungsmittel</i>	94
	Einfluss der Oberflächenmodifizierung	95
	<i>Modifizierungsgrad</i>	95
	<i>Temperatur</i>	96
	Einfluss der Formulierung	97
	<i>Dispergierleistung</i>	97
6.4.2	UV-Labortrockner	99
	Benchmark	99
<b>7</b>	<b>UPSCALING DER SYNTHESE UND VERARBEITUNG DER ZNO-NANOPARTIKEL</b>	101
<b>7.1</b>	<b>Synthese der ZnO-Nanopartikel</b>	101
7.1.1	Syntheseparameter	101
	Ansatzgröße	102
	Temperatur	102
<b>7.2</b>	<b>Oberflächenmodifizierung der ZnO-Nanopartikel</b>	103
<b>7.3</b>	<b>Reproduzierbarkeit</b>	104
<b>8</b>	<b>EVALUATION</b>	106
<b>9</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	109
<b>10</b>	<b>AUSBLICK</b>	115
<b>11</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	116
<b>12</b>	<b>ANHANG</b>	120
12.1	Materialeigenschaften	120
12.2	Streuungsmaße	120
	Veröffentlichungen	122
	Danksagung	123

## Abkürzungen

**at%** Stoffmengenanteil in Atomprozent

**BA** Benzoylameisensäure

**BM1** Bindemittel vom Projektpartner Zeller+Gmelin GmbH (75 wt% modifiziertes ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat und 25 wt% Di(trimethylol-propan)tetraacrylat)

**d** Tag

**FIJR** (free impinging jet reartor) Freistrahllkollisionsreaktor

**h** Stunde

**HeNe-Laser** Helium-Neon-Laser

**JCPDS** Joint Committee on Powder Diffraction Standard

**min** Minute

**mol%** Stoffmengenanteil in Molprozent

**LiOH** Lithiumhydroxid

**NaCl** Natriumchlorid

**NaOH** Natriumhydroxid

**nano-ZnO** Zinkoxid-Nanopartikel

**nano-ZnO/BA** Zinkoxidnanopartikel oberflächenmodifiziert mit Benzoylameisensäure

**nano-ZnO/BA+BM1** Zinkoxidnanopartikel oberflächenmodifiziert mit Benzoylameisensäure und formuliert im Bindemittel BM1

**nanorod-ZnO** ZnO-Nanostab

**Nd:YAG-Laser** Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser

**OFM** Oberflächenmodifikator

**PSD** (particle size distribution) Partikelgrößenverteilung

**RCF** (relative centrifugal force) Relative Zentrifugalbeschleunigung nach DIN 58970-2 (Vielfaches des mittleren Wertes der Erdbeschleunigung  $g$ )

**rpm** (revolutions per minute) Umdrehungen pro Minute

**w.E.** willkürliche Einheit

**wt%** (weight percentage) Massenanteil in Gewichtsprozent

**ZnCl<sub>2</sub>** Zinkchlorid

**ZnO** Zinkoxid

## Symbole

### Griechische Buchstaben

$\alpha$  prozentualer Aushärtegrad

$\beta_{norm.}$  normalisierter Modifizierungsgrad

$\epsilon$  relative Dielektrizitätskonstante

$\epsilon_0$  Dielektrizitätskonstante des Vakuums

$\epsilon_\lambda$  stoffspezifischer Extinktionskoeffizient

$\phi$  Azimutalwinkel

$\gamma$  Oberflächenspannung

$\kappa$  Absorptionskoeffizient, reziproke Debye-Länge

$\lambda$  Wellenlänge

$\lambda_g$  Bandkantenwellenlänge

$\lambda_{1/2}$  mittlere minimale Anregungswellenlänge

$\eta$  dynamische Viskosität

$\nu$  Ionengesamtzahl

$\mu$  chemisches Potential, Median der logarithmischen Normalverteilung

$\theta$  Streuwinkel (XRD) bzw. Kollisionswinkel (FIJR)

$\omega$  Halbwertsbreite

$\pi_o$  osmotischer Druck

$\rho$  spezifische Dichte

$\sigma_a$  arithmetische Standardabweichung

$\sigma_{a,rel}$  relative arithmetische Standardabweichung

$\sigma_a(PSD)$  arithmetische Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung

$\sigma_g(PSD)$  geometrische Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung

$\tau_D$  diffusive Mischzeit

$\tau_h$  hydrodynamische Verweilzeit

$\tau_r$  Halbwertszeit der Reaktion

### Lateinische Buchstaben

$a$  Ordinatenverschiebung, chemische Aktivität

$a_B$  Bohrscher Radius

$b$  Breite

$A$  Fläche, Peak-Fläche, Aushärtefläche

$A_H$  Hamaker-Konstante

$A_{norm}$  normierte Peak-Fläche

$b$  Steigung

## ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

---

<b>c</b> Anfangswert, Konzentration	<b>M</b> molare Masse
<b>d</b> innerer Küvettendurchmesser, Schichtdicke	<b>n<sub>M</sub></b> Anzahl von Molekülen
<b>d<sub>0</sub></b> Strahldurchmesser	<b>n<sub>p</sub></b> Anzahl von Partikeln
<b>d<sub>FU</sub></b> Freistrahl-Abstand	<b>N<sub>A</sub></b> Avogadro-Konstante
<b>d<sub>h</sub></b> hydraulischer Durchmesser	<b>Q<sub>E</sub></b> Eduktflussrate
<b>d<sub>M</sub></b> Mischkanaldurchmesser	<b>r</b> Radius, Abstand, Entfernung vom Zentrum
<b>d<sub>xy</sub></b> Filmdurchmesser	<b>R</b> Gaskonstante, Streuungsspannweite
<b>d<sub>yz(r)</sub></b> Filmdicke bei radialer Entfernung r vom Zentrum	<b>Re<sub>M</sub></b> Reynolds-Zahl im Mischkanal
<b>D</b> Partikeldurchmesser	<b>s</b> Streukoeffizient
<b>Da</b> Damköhler-Zahl	<b>S<sub>m</sub></b> spezifische Oberfläche
<b>D<sub>m</sub></b> molarer Diffusionskoeffizient	<b>S<sub>a</sub></b> Übersättigung
<b>D<sub>TEM</sub></b> mittlere Partikelgröße, bestimmt mittels Transmissionsmikroskopie	<b>t</b> Zeit
<b>D<sub>UV/Vis</sub></b> mittlere Partikelgröße, bestimmt mittels UV/Vis-Spektroskopie	<b>t<sub>f</sub></b> Endzeit
<b>D<sub>XRD</sub></b> mittlere Kristallitgröße, bestimmt mittels Röntgendiffraktometrie	<b>t<sub>i</sub></b> Inhibitionszeit
<b>e</b> Elementarladung	<b>t<sub>s</sub></b> Verschiebungszeit
<b>e<sub>kin,E</sub></b> kinetische Energiedichte des Eduktflusses	<b>T</b> Temperatur
<b>e<sub>kin,E∠</sub></b> kinetische Energiedichte des Eduktflusses unter Berücksichtigung der Ausrichtung des Geschwindigkeitsvektors	<b>%T</b> prozentuale Transmission
<b>E<sub>g</sub></b> Bandkantenenergie	<b>U</b> Umfang
<b>E</b> Extinktion	<b>u<sub>0</sub></b> mittlere Strahlggeschwindigkeit
<b>F</b> Kraft	<b>u<sub>M</sub></b> mittlere Geschwindigkeit der Strömung durch den Mischkanal
<b>Fo</b> Fourier-Zahl	<b>u<sub>xy(r)</sub></b> mittlere Filmgeschwindigkeit bei radialer Entfernung r vom Zentrum
<b>G</b> Freie Enthalpie	<b>v</b> spezifisches Volumen
<b>h</b> Höhe	<b>v<sub>E</sub></b> Eduktflussgeschwindigkeit
<b>ħ</b> Planck'sche Konstante	<b>V</b> Volumen
<b>I<sub>0</sub></b> Intensität des einfallenden Lichtstrahls	<b>V<sub>m</sub></b> Molvolumen
<b>I</b> Intensität eines austretenden Lichtstrahls, Ionenstärke	<b>We</b> Weber-Zahl
<b>k</b> Geschwindigkeitskonstante, Boltzmann-Konstante	<b><math>\bar{x}_a</math></b> arithmetischer Mittelwert
<b>K</b> präexponentieller Faktor	<b>x<sub>c</sub></b> Peakzentrum
<b>l<sub>M</sub></b> Mischkanallänge	<b>y<sub>0</sub></b> y-Verschiebung
<b>L</b> Löslichkeit	
<b>m<sub>e</sub></b> Masse des Elektrons	
<b>m<sub>e</sub><sup>*</sup></b> effektive Masse des Elektrons	
<b>m<sub>h</sub><sup>*</sup></b> effektive Masse des Elektronenlochs	

# 1 KURZZUSAMMENFASSUNG / ABSTRACT

Beim UV-Offsetdruck werden molekulare Photoinitiatoren eingesetzt, die aufgrund ihrer geringen Molmasse nach der Härtung aus dem Lack austreten können und somit ein Gesundheitsrisiko darstellen. Mit  $\alpha$ -oxo-Carbonsäuren oberflächenfunktionalisierte Zinkoxidnanopartikel wurden bereits als effektive Photoinitiatoren identifiziert, die aufgrund ihrer Größe nicht durch die gehärtete Bindemittelmatrix migrieren können. In der vorliegenden Arbeit werden in zahlreichen Versuchsreihen bei Synthese, Oberflächenmodifizierung und Formulierung der Nanopartikel sowie deren UV-Härtungsmessung Verbesserungen der Aushärtungsperformance (rund 50 % des konventionellen Referenzinitiators) sowie erhebliche Steigerungen von Effizienz und Reproduzierbarkeit der Herstellungsprozesse und Charakterisierungsmethoden realisiert, die für ein Upscaling essentiell sind. Da die UV-Härtung maßgeblich von der Nanopartikelgröße abhängt, liegt der Focus auf der Untersuchung der Eduktmischung, die aufgrund von Schnelligkeit und Komplexität der nasschemischen Fällungsreaktion als besonders kritischer Prozessschritt gilt. Als entscheidend stellt sich die Umstellung auf eine Synthese in kontinuierlicher Prozessführung heraus mittels eines Mischsystems nach dem Prinzip des Freistrahlkollisionsreaktors (FIJR) mit schneller und gleichmäßiger Durchmischung im gesamten Reaktionsraum. Dabei kann gezeigt werden, dass offensichtlich ein Übergang von rein konvektiver zu diffusiver Mischung erreicht wird. Die Verbesserungen können noch nicht verlustfrei in den Technikumsmaßstab übertragen werden (knapp 40 % der Referenzhärtung), so dass weiterer Forschungsbedarf wie z.B. beim nachgeschalteten Rührprozess besteht.

For UV offset printing molecular photoinitiators are used, which owing to their low molar mass can migrate through the resin after curing thus posing a health hazard. ZnO nanoparticles surface functionalized with  $\alpha$ -oxo-carboxylic acids were already identified as effective photoinitiators, which cannot migrate through the cured binder matrix due to their size. In the present work numerous test series concerning synthesis, surface modification and formulation of the nanoparticles as well as their UV curing measurement are performed, resulting in improvement of curing performance (about 50 % of conventional reference initiator) and substantial increase of efficiency and reproducibility of production processes and characterization methods, which are essential for upscaling. Since the influence of the nanoparticle size is crucial for UV curing, the focus lies on investigation of educt mixing, which is considered as a particularly critical process step, because of rapidness and complexity of the wet-chemical precipitation reaction. Reengineering of the synthesis to a continuous process by using a mixing system according to the principle of the free impinging jet reactor (FIJR), with fast and homogeneous mixing in the entire reaction chamber, turns out to be decisive. Thereby it can be shown, that a transition from a merely convective to a diffusive mixing is obviously achieved. The improvements cannot yet be transferred losslessly to pilot scale (narrow 40 % of reference curing) so that future research is needed e.g. regarding the subsequent stirring process after the nanoparticle precipitation.



## 2 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

### 2.1 BMBF-Verbundprojekt „Nanocure“

Beim UV-Offsetdruck werden auf Acrylsäureestern basierte, lösungsmittelfreie Lacke durch photoinitierte radikalische Polymerisation ausgehärtet. Aufgrund der für den Druckprozess notwendigen Aushärtungsgeschwindigkeit sowie des hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses der Lackfilme und der inhibierenden Wirkung von Luftsauerstoff werden die benötigten Photoinitiatoren in hohem Überschuss verglichen zum tatsächlichen Verbrauch eingesetzt. Nicht reagierte Initiator-moleküle können aufgrund ihrer geringen Molmasse auch nach der UV-Härtung weiter migrieren und aus dem Lack austreten. Die Migration dieser toxikologisch bedenklichen Initiatoren wurde vor allem bei Lebensmittelverpackungen als erhöhtes Gesundheitsrisiko identifiziert, so dass seitens der Hersteller ein gesteigertes Interesse an alternativen Technologien besteht, da im Zuge der EU-Verordnung 10/2011 sukzessive strengere gesetzliche Auflagen in diesem Bereich eingeführt werden.

Im Rahmen des BMBF-Verbundprojekts mit dem Titel „Nanocure - Neue Härtingsverfahren für Druckfarben, Klebstoffe und Lacke“ (Förderkennzeichen 13N9114) wurde von Dr. Michael Schmitt während seiner Doktorarbeit<sup>[1]</sup> im Arbeitskreis von Professor Hempelmann gefunden, dass mit  $\alpha$ -oxo-Carbonsäuren oberflächenfunktionalisierte Zinkoxidnanopartikel effiziente Photoinitiatoren für die Härtung von UV-Offsetdrucklacken sind, und diese Erfindung wurde zum Patent<sup>[2]</sup> angemeldet. Gegenüber den konventionellen molekularen Photoinitiatoren besitzen diese nanopartikulären Starter den entscheidenden Vorteil, dass diese aufgrund ihrer Größe nicht mehr in der ausgehärteten Bindemittelmatrix migrieren können. Da das Elektron-Loch-Paar des Halbleiters Zinkoxid alleine nicht reaktiv genug ist, kommt zwar auch hier eine zusätzliche molekulare Komponente zum Einsatz, die eingesetzten  $\alpha$ -oxo-Carbonsäuren sind jedoch toxikologisch weitaus unbedenklicher und zudem durch eine Veresterungsreaktion auf der Nanopartikeloberfläche immobilisiert. Bei UV-Bestrahlung reagiert die Carbonsäure nach der bekannten Photo-Kolbe-Reaktion mit dem Elektron-Loch-Paar unter Kohlendioxidabspaltung zum Radikal und fungiert so als Mediator zwischen Halbleiternanopartikel und zu härtendem Lack.<sup>[3]</sup> Als bisher bester Mediator wurde Benzoylameisensäure ausgemacht, wobei jedoch noch nicht die Aushärtungsgeschwindigkeiten der konventionellen Starter erreicht wurden.

### 2.2 BMWi-Fördermaßnahme „SIGNO“

Um aus der wissenschaftlichen Entdeckung und Entwicklung ein Produkt zu machen, muss das nanopartikuläre UV-Härtungssystem also weiter optimiert werden, um eine Verbesserung der Aushärtung der Bindemittelformulierung mit den oberflächenmodifizierten Zinkoxidnanopartikeln zu erreichen. Außerdem muss die Reproduzierbarkeit und Effizienz der Herstellungsprozesse noch deutlich gesteigert werden, mit der Perspektive eines unkomplizierten

zierten Upscalings für eine wirtschaftlich sinnvolle Produktion mit hohem Durchsatz, guter Umweltverträglichkeit und gesundheitlicher Unbedenklichkeit. Im Rahmen der BMW-Fördermaßnahme SIGNO mit dem Titel „Nanopartikuläre Photoinitiatoren zur UV-Härtung von UV-Druckfarben, UV-Lacken und UV-Klebstoffen“ (Förderkennzeichen 03VWP0067) sollen daher die erforderlichen Optimierungsmaßnahmen durchgeführt und ein Upscaling realisiert werden, um in einer Patentverwertungsoffensive potentielle Industriepartner mit dem neuen Material in gewünschter Menge und gleichbleibender Qualität zu bemustern.

## 2.3 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit liegt der Fokus auf der Optimierung der Synthese der oberflächenfunktionalisierten Zinkoxid-Halbleiternanokristalle, um auf diese Weise die Geschwindigkeit der UV-Aushärtung der entsprechenden Formulierung zu steigern und das Upscaling mit einer effizienten und reproduzierbaren Herstellung im Technikumsmaßstab vorzubereiten, um die umfangreichen Bemusterungen im Rahmen der Patentverwertungsoffensive durchführen zu können.

Die Grundlage bildet dabei die Vorgehensweise wie sie im Patent von Hempelmann et al.<sup>[2]</sup> beschrieben ist, mit Zinkoxid als geeignetem Material für die Nanopartikelherstellung mit hohem Durchsatz aufgrund der vergleichsweise simplen Synthese und der guten Oberflächenmodifizierbarkeit mit Carbonsäuren sowie mit Benzoylameisensäure als Oberflächenmodifikator aufgrund der guten Dispergierbarkeit im Bindemittel und der hohen Reaktivität für die radikalische Polymerisierung. Als Benchmark dient der konventionelle Photoinitiator Irgacure® 651, der wie in der Industrie üblich mit 5 wt% ins Bindemittel formuliert wird, wohingegen der nanopartikuläre Photoinitiator aufgrund des nachteiligen Anzahl/Volumen-Verhältnisses im Bindemittel mit 10 wt% einformuliert wird.

Die Zinkoxidnanopartikel werden durch eine nasschemische Fällungsreaktion hergestellt, mit einer alkoholischen Zinkchlorid- bzw. Natriumhydroxid-Lösung als Edukte, wobei die wasserentziehende Wirkung des Lösungsmittels genutzt wird, um zunächst gebildetes Zinkhydroxid ohne Trocknung zu Zinkoxid zu dehydratisieren. So wird zudem vermieden, dass die Partikeloberfläche durch eine Trocknung für die nachfolgende Modifizierung mit dem Mediator passiviert wird. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei dem Vermischungsprozess der Eduktlösungen, der sich bereits als besonders kritischer Schritt heraus gestellt hat hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Nanopartikelgröße und damit auch der UV-Aushärtungsperformance.

Die Nanopartikelgröße wird in erster Linie durch die Kinetik von Keimbildung und Kristallwachstum bestimmt, die beide von der Übersättigung abhängen, die wiederum durch Prozess- und Syntheseparameter gesteuert werden kann. Dazu können prinzipiell entweder diskontinuierliche Batchsysteme in Form von Rührkesseln oder kontinuierliche Durchflusssysteme als Mischungsreaktor genutzt werden. Dabei sind letztere bei Fällungsreaktionen

oft besser für eine Aufskalierung geeignet, da aufgrund der Miniaturisierbarkeit und der sich daraus ergebenden Prozessintensivierung auf engem Raum ein quastationärer Zustand und damit eine höhere Produktqualität und Reproduzierbarkeit erreicht werden kann.

Zur Beschreibung von Vermischungsverhältnissen existiert eine Vielzahl an experimentellen und theoretischen Untersuchungen, wobei auf verschiedenen Größenskalen die Makro- und Mikrovermischung durch Ausbildung rotierender Wirbel beobachtet und analysiert wird. Gerade bei Fällungsreaktionen mit Feststoffbildung sind die zu untersuchenden Größen durch den schnellen und simultanen Ablauf der verschiedenen Vorgänge jedoch schwer zugänglich, so dass die optimalen Syntheseparameter vorwiegend auf empirischem Wege erarbeitet werden müssen.

Hauptziel dieser Arbeit ist also die Identifizierung und Untersuchung der Prozess- und Syntheseparameter, die für die Bildung und Größe der Zinkoxidnanopartikel verantwortlich sind, durch systematische Durchführung und Auswertung verschiedenster Versuchsreihen. Auf die gleiche Weise werden auch die nachfolgenden Prozessschritte der Oberflächenmodifizierung sowie Bindemittelformulierung analysiert, und anschließend werden die Auswirkungen auf die UV-Härtung untersucht. Die erhaltenen optimierten Methoden werden schließlich vom Labor- in den Technikumsmaßstab übertragen und validiert. Abschließend werden die wichtigsten Ergebnisse noch einmal verglichen und bewertet. So ergeben sich die folgenden Hauptpunkte für die Gliederung der Arbeit:

- Optimierung der Synthese der ZnO-Nanopartikel
- Optimierung der Oberflächenmodifizierung der ZnO-Nanopartikel
- Optimierung der Formulierung der oberflächenmodifizierten ZnO-Nanopartikel
- UV-Härtung der Formulierungen
- Upscaling der Synthese und Verarbeitung der ZnO-Nanopartikel
- Evaluation

Zur Charakterisierung werden die Proben hinsichtlich Struktur und Zusammensetzung vor allem mittels Röntgendiffraktometrie untersucht sowie zusätzlich mittels Transmissions-elektronenmikroskopie und verschiedenen spektroskopischen Methoden (EDX, UV-Vis, IR, Raman, ICP-OES). Zur Untersuchung der Kinetik der Aushärtung dient ein kombinierter UV/Vis-Raman-Messaufbau, der von Dr. Michael Schmitt im Rahmen seiner Doktorarbeit<sup>[1]</sup> entwickelt und etabliert wurde. Darüber hinaus wird auch eine industrieübliche Prüfmethode zur Kontrolle der Härtingsqualität nach Aushärtung von Probedrucken mittels UV-Labortrockner genutzt.

## 3 GRUNDLAGEN

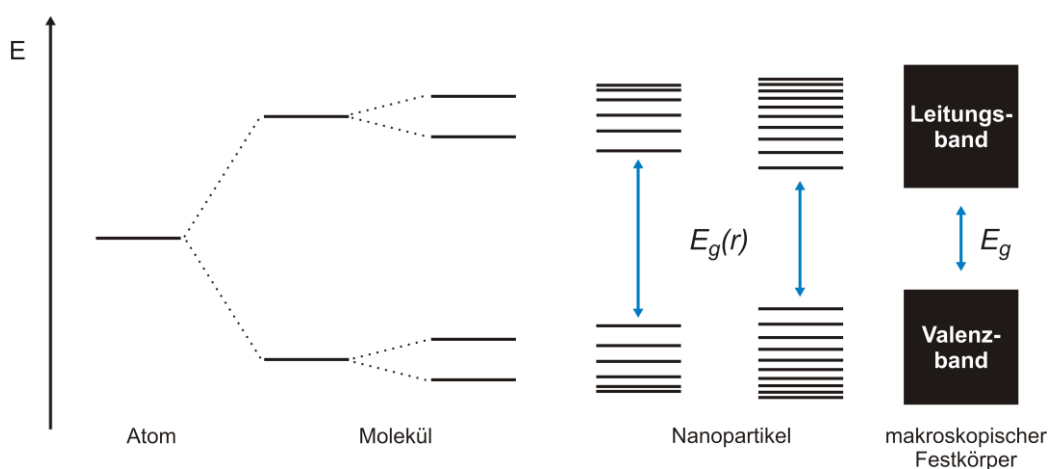
In diesem Abschnitt werden zunächst einige der besonderen Eigenschaften von Halbleiternanopartikeln dargestellt. Anschließend werden die Grundlagen der Anwendung dieser Partikel als Photoinitiatoren für die radikalische Polymerisation beschrieben. Abschließend werden die für die Optimierung und das Upscaling der Partikel-Synthese wichtigen Aspekte dargestellt.

### 3.1 Halbleiternanokristalle

Die bei Halbleitern allgemein bekannte Anregung von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband durch Aufnahme elektromagnetischer Strahlung mit höherer Energie als die Bandlücke kann bei Halbleiternanokristallen unter anderem zu den nachfolgend beschriebenen Anwendungen genutzt werden.

#### 3.1.1 Größenquantisierungseffekt

Bei Halbleitern im Nanometerbereich liegt die elektronische Struktur zwischen der eines Moleküls und der eines makroskopischen Festkörpers.<sup>[4]</sup> In Abbildung 3.1 sind die entsprechenden Orbitalenergien schematisch dargestellt. Bei der Vereinigung von einzelnen Atomen werden deren Atomorbitale durch Linearkombination zu besetzten bindenden sowie unbesetzten antibindenden Molekülorbitalen aufgespalten. Mit zunehmender Anzahl der beteiligten Atome rücken die Energieniveaus der bindenden und antibindenden Orbitale untereinander immer enger zusammen bis sie kaum noch unterschieden werden können und als Valenz- bzw. Leitungsband bezeichnet werden. Dabei verringert sich auch der Abstand vom HOMO zum LUMO, der dann als Bandlücke bezeichnet wird.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung (nach [5]) der Orbitalenergien von Halbleitern bei der Linearkombination von Atomorbitalen im molekularen, nanoskaligen und makroskopischen Bereich.

Dieser Größenquantisierungseffekt, der zu einem Anstieg der Bandlücke bei abnehmender Größe des Halbleiters führt, eröffnet die Möglichkeit, die Bandlücke über die Kristallitgröße gezielt einzustellen. So kann beispielsweise bei CdSe-Partikeln die Farbe der abgegebenen Lumineszenzstrahlung bei Rekombination des Elektron-Loch-Paares über den gesamten sichtbaren Bereich eingestellt werden, und diese können dann z.B. als Marker zur Untersuchung biologischer Systeme eingesetzt werden.<sup>[6]</sup>

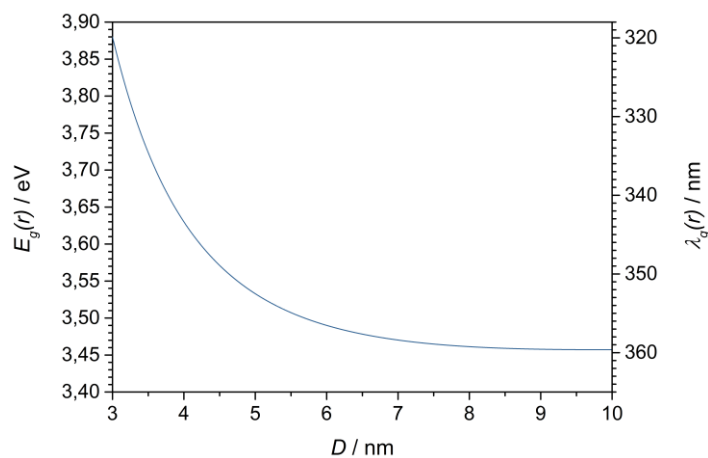
Nach Brus<sup>[7]</sup> kann die Bandlückenvergrößerung mit dem Konzept der effektiven Massennäherung beschrieben werden. Danach ist die Ursache für den Größenquantisierungseffekt die räumliche Beschränkung des Elektron-Loch-Paares, das durch die Coulomb-Kraft aneinander gebunden ist und als Exziton bezeichnet wird. Dieses Quasiteilchen hat große Ähnlichkeit mit einem Wasserstoffatom und kann daher quantenmechanisch nach dem Teilchen-im-Kasten-Modell beschrieben werden mit der Korngrenze des Kristalls als Potentialbarriere. Für den Bohrschen Radius  $a_B$  in einem makrokristallinen Halbleiter wird mit der effektiven Masse des Elektrons  $m_e^*$  und des Lochs  $m_h^*$

$$a_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3.1)$$

erhalten. Die elektrostatische Anziehung zwischen Elektron und Loch des Exzitons wird durch die Atome im Kristall so stark abgeschirmt, dass sein Radius größer werden kann als der eines Nanopartikels. Damit das Exziton hinein passt kommt es zu einer Erhöhung seiner kinetischen Energie, und die daraus resultierende erhöhte Bandkantenenergie  $E_g(r)$  des Partikels mit dem Radius  $r$  kann nach

$$E_g(r) = E_g(r \rightarrow \infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} \quad (3.2)$$

berechnet werden. Dabei beschreiben die letzten beiden Terme jeweils die kinetische Teilchen-im-Kasten-Energie bzw. die elektrostatische Coulomb-Energie.

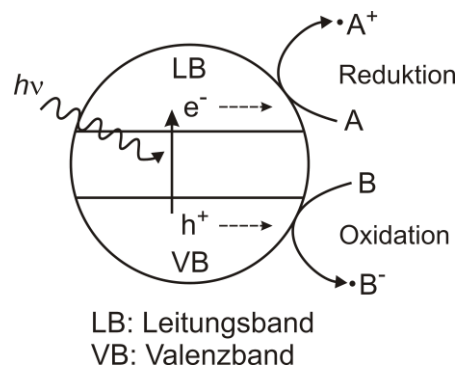


**Abbildung 3.2:** Auftragung der berechneten Bandkantenenergie  $E_g(r)$  sowie der entsprechenden Bandkantenwellenlänge  $\lambda_g(r)$  gegen die nano-ZnO-Partikelgröße  $D$ .

Mit Hilfe der Materialkonstanten (Tabelle 12.1) lässt sich so die Bandkantenenergie sowie die entsprechende Wellenlänge  $\lambda_g$  berechnen, die in Abbildung 3.2 gegen die nano-ZnO-Partikelgröße  $D$  aufgetragen sind. Danach ergibt sich eine deutliche Beeinflussung der Bandkantenwellenlänge unterhalb von etwa 7 nm. Dabei gibt  $\lambda_g$  die Wellenlänge des Exzitons, also des lokalen Maximums im Absorptionsspektrum wieder. Sinnvoller ist jedoch eine Bestimmung der mittleren minimalen Anregungswellenlänge  $\lambda_{1/2}$  am Wendepunkt des Absorptionsanstiegs, der der halben Absorption des Exzitonpeaks entspricht (Abbildung 5.5). Bei experimentellen Untersuchungen fand Meulenkamp<sup>[8]</sup> eine signifikante Abhängigkeit von  $\lambda_{1/2}$  erst unterhalb von etwa 5 nm, die sich auch in der vorliegenden Arbeit bestätigt.

### 3.1.2 Anwendung als Photokatalysator

Neben der Ausnutzung der Photolumineszenz oder der strahlungslosen Rekombination bei Anwendungen zum Schutz vor UV-Lichtschädigung in Beschichtungen<sup>[9]</sup> oder Kosmetika<sup>[10]</sup> kann das Elektronen-Loch-Paar auch direkt für chemische Reaktionen mit Reaktionspartnern auf der Partikeloberfläche genutzt werden (Abbildung 3.3).



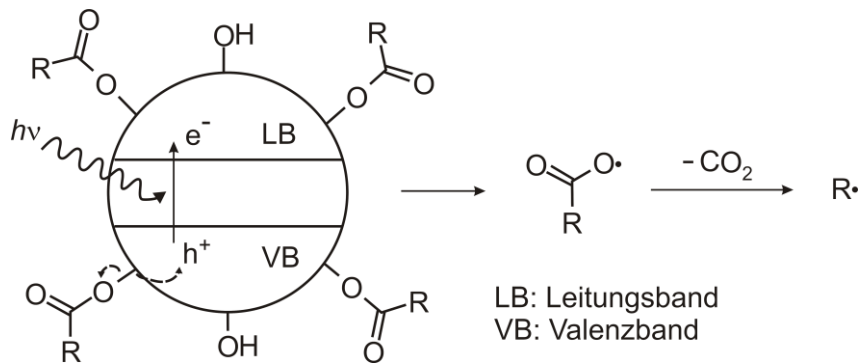
**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung des photokatalytischen Effekts bei der Reaktion des Elektronen-Loch-Paars eines Halbleiternanopartikels mit Reaktionspartnern auf der Partikeloberfläche.

So können durch das Elektronenloch Elektronendonator-moleküle oxidiert, und durch das Elektron Elektronenakzeptoren wie Wasser oder Sauerstoff reduziert werden. Dabei bleibt der Halbleiter unverändert und kann damit als Photokatalysator beispielsweise zum Abbau von Schadstoffen in Wasser genutzt werden.<sup>[11]</sup>

### 3.1.3 Oberflächenmodifikatoren als Mediator

Im vorliegenden Fall sollen die nano-ZnO-Partikel aufgrund ihrer photokatalytischen Aktivität als Photoinitiator für die radikalische Polymerisation eines Bindemittels genutzt werden. Bei entsprechenden Untersuchungen von Dr. Michael Schmitt während seiner Doktorarbeit<sup>[1]</sup> stellte sich jedoch heraus, dass die Nanopartikel alleine nicht reaktiv genug sind. Erst nach einer Oberflächenmodifizierung, bei der geeignete Carbonsäuren auf der Partikeloberfläche

angebunden werden, wird eine ausreichende Polymerisation erhalten.<sup>[3]</sup> Die Untersuchungen ergaben weiterhin, dass die Carbonsäure mit dem Elektronenloch nach der bekannten Photo-Kolbe-Reaktion<sup>[12,13]</sup> wechselwirkt und so als Mediator zwischen dem Halbleiterpartikel und dem Bindemittel fungiert (Abbildung 3.4), während die Überschusselektronen über verschiedene Zwischenstufen mit gelöstem Sauerstoff aus der Luft abreagieren können.<sup>[14]</sup>



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung<sup>[3]</sup> der Photo-Kolbe-Reaktion. Nach UV-Bestrahlung und Bildung des Elektron-Loch-Paars im ZnO-Halbleiter kommt es durch Elektronenabgabe der angelegten Carbonsäure an das Elektronenloch zur radikalischen Abspaltung und nach Decarboxylierung wird schließlich das Startradikal für die Polymerisation erhalten.

## 3.2 Radikalische Polymerisation

Zum Verständnis der Notwendigkeit der in dieser Arbeit durchgeführten Optimierungsarbeiten und der Interpretation der Messungen des Polymerisationsverlaufs wird an dieser Stelle auf die dafür wichtigen Punkte eingegangen.

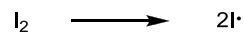
### 3.2.1 Reaktionsmechanismus

Der typische Ablauf einer radikalischen Polymerisation in einem homogenen, einphasigen System kann im Wesentlichen mit 4 Hauptreaktionen beschrieben werden (Abbildung 3.5).<sup>[15]</sup> Im Initiierungsschritt werden aus dem Initiator Radikale gebildet (1), die die Monomereinheiten angreifen und so den Kettenstart bewirken (2). Das Monomerradikal greift nun wiederum ein weiteres Monomer an usw. wodurch das Kettenwachstum immer weiter fortgesetzt wird (3) bis es schließlich zum Kettenabbruch durch Kombination oder Disproportionierung zweier Kettenradikale kommt (4). Nach dem Modell der idealen Polymerisationskinetik ergibt sich die Geschwindigkeit des Kettenwachstums aus dem Additionsschritt, bei dem ein Polymerradikal P an ein Monomer M addiert zu

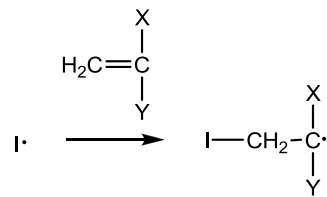
$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[P][M]. \quad (3.3)$$

Dabei wird die Konzentration der Polymerradikale als konstant angenommen, so dass sich eine exponentielle Abnahme der Monomerkonzentration ergibt.

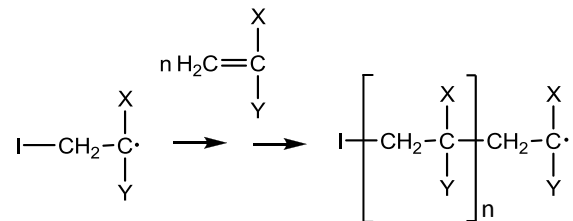
1. Initiation



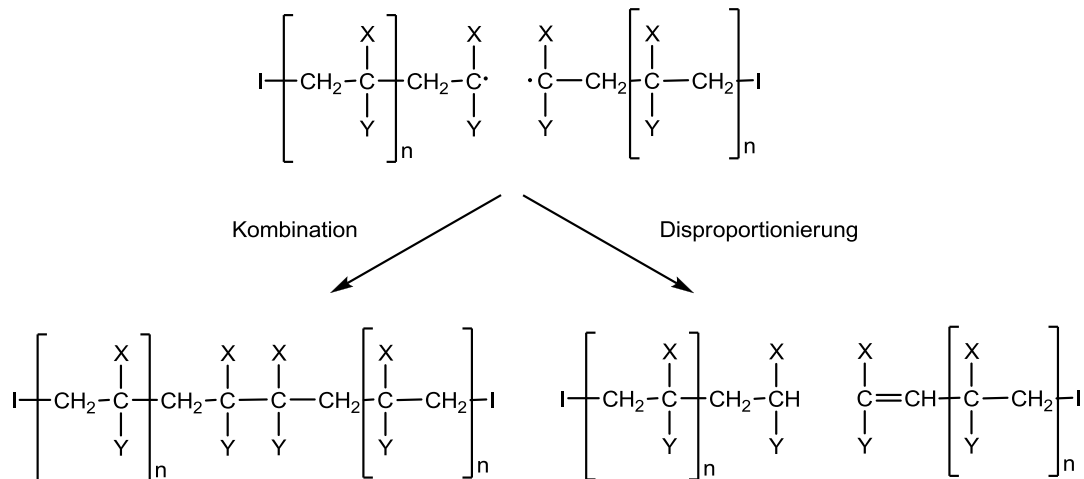
2. Kettenstart



3. Kettenwachstum



4. Kettenabbruch



**Abbildung 3.5:** Reaktionsschema<sup>[15]</sup> der radikalischen Polymerisation mit einer Kohlenstoff-Doppelbindung als reaktive Gruppe der Monomereinheit.

Bei realen Systemen mit Phasenübergang von flüssig nach fest während der Aushärtung, wird durch den Inhibitor-, Gel- und Glas-Effekt jedoch ein komplexerer Reaktionsverlauf erhalten, wodurch sich die Polymerisation in drei Bereiche unterteilen lässt.<sup>[16]</sup> Durch den zugesetzten Lagerstabilisator sowie durch absorbierten Sauerstoff werden die gebildeten Radikale zunächst wieder abfangen und es wird kaum Monomer verbraucht. Sind diese Inhibitoren verbraucht, kommt es schnell zu einer sich stark beschleunigenden Reaktionsgeschwindigkeit, da die Viskosität des Systems durch das Kettenwachstum ansteigt und die Polymerradikale nicht mehr mobil genug sind, um sich miteinander in einer Abbruchreaktion umzusetzen. Schließlich wird das Polymernetz so fest, dass selbst kleine Moleküle nur noch sehr langsam hindurch diffundieren können, und der Monomerverbrauch nimmt wieder ab bis er nahezu zum Erliegen kommt. Der so erhaltene S-förmige Kurvenverlauf (Abbildung 5.13) kann nach Schmitt et al.<sup>[17]</sup> mathematisch mit einer modifizierten Gompertz-Funktion



beschrieben werden, die ursprünglich für Populationsdynamiken biologischer Systeme entwickelt wurde, und die man durch Lösen folgender Differentialgleichung für die Monomer- verbrauchsrate erhält

$$\frac{d[M]}{dt} = -k([M]_0 - [M]) \ln \left( \frac{[M]_0 - [M]_\infty}{[M]_0 - [M]} \right). \quad (3.4)$$

Mit der Verschiebungszeit  $t_s$ , bei der die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird und die gesuchte S-Funktion ihren Wendepunkt hat, ergibt sich dann

$$[M] = [M]_0 \left( 1 - \frac{[M]_0 - [M]_\infty}{[M]_0} \exp(-\exp(-k(t - t_s))) \right). \quad (3.5)$$

Die Nullstellen der dritten Ableitung, also die beiden Punkte mit der maximalen Krümmung

$$t_{mc1/mc2} = \frac{kt_s - \ln\left(\frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{5}\right)}{k} \quad (3.6)$$

werden genutzt um die Inhibitionszeit  $t_i = t_{mc1}$ , bei der die Polymerisation startet, und die Endzeit  $t_f = 2t_{mc2} - t_{mc1}$ , bei der das System nahezu durchgehärtet ist, zu definieren.

### 3.2.2 Radikalstabilisierung

Ein wichtiger Faktor bei der Polymerisation ist die Radikalstabilisierung, aus der sich eine Erhöhung der Anzahl der Radikale, eine Verringerung der Reaktivität und eine Steigerung der Selektivität ergeben. Die Bildung eines Radikals ist eine endotherme Reaktion und daher umso wahrscheinlicher, je weniger Energie dazu benötigt wird. Außerdem unterliegen die primär gebildeten Initialisierungsradikale den gleichen Abbruchreaktionen wie die Kettenradikale und müssen daher stabil genug sein, um in ausreichender Menge mit den Monomeren reagieren zu können. Schließlich sollte die Reaktivität des Radikals in einem Optimalbereich liegen, der zwar eine hohe Selektivität bezüglich der Reaktion mit dem Monomer ergibt, aber auch eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit gewährleistet.

Aufgrund dieser schwierigen Bedingungen werden die Radikalstarter in der industriellen Praxis im vielfachen Überschuss des stöchiometrisch benötigten Bedarfs zugegeben, um die gewünschte Aushärtungsgeschwindigkeit zu erreichen. Bei einem lösemittelfreien Bindemittelsystem aus oligomeren Acrylsäureester-Monomereinheiten, wie es in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, werden 2 bis 10 wt% eines konventionellen Initiators eingesetzt, von dem jedoch lediglich maximal 10 % für die Polymerisation verbraucht wird. D.h. der größte Teil des Initiators liegt noch in unreakierter Form vor und stellt so ein potentielles Gesundheitsrisiko durch molekulare Migration dar.

Zur Substitution der konventionellen Initiatoren wurde während der Doktorarbeit von Michael Schmitt<sup>[1]</sup> der Oberflächenmodifikator Benzoylameisensäure als bester Mediator für

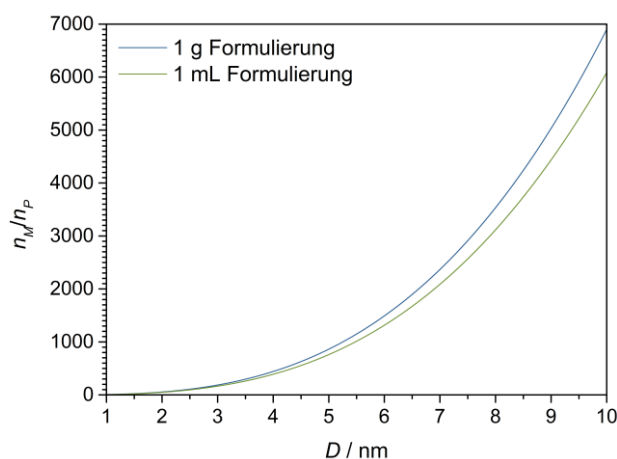
die Radikalübertragung von den nano-ZnO-Partikeln zu den Monomeren gefunden und im Rahmen der Diplomarbeit von Vinoba Vijayaratnam<sup>[18]</sup> bestätigt. Ausgangspunkt war dabei der entsprechende Methylester, der auch unter dem Handelsnamen Darocur MBF<sup>®</sup> vertrieben wird. So führt die Benzoylameisensäure zu sehr guten Ergebnissen bei der Polymerisation durch den synergetischen Effekt der Reaktion mit dem Elektronenloch des Halbleiters einerseits und der direkten Photoaktivierung andererseits, weiterhin wird die Migration durch die Immobilisierung auf der Partikeloberfläche unterbunden.

### 3.2.3 Einfluss der Halbleiterpartikelgröße

Neben dem Einfluss auf die Bandlücke unterhalb einer Partikelgröße von etwa 5 nm (Kapitel 3.1.1) gibt es noch weitere wichtige Abhängigkeiten von der Partikelgröße, die sich auf den Polymerisationsprozess auswirken und daher nachfolgend erläutert werden.

#### **Anzahl/Volumen-Verhältnis**

Zur Vermeidung von Migration soll für die Polymerisation ein nanopartikulärer Initiator eingesetzt werden. Gegenüber einem konventionellen molekularen Radikalstarter ergibt sich dadurch jedoch ein äußerst nachteiliges Anzahl/Volumen-Verhältnis im Bindemittelsystem, das eine besonders hohe Hürde beim Erreichen der Projektziele darstellt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 3.6 das Verhältnis von Molekül- zu Partikelanzahl einer jeweils 5 wt%igen Bindemittelmischung gegen die Partikelgröße aufgetragen.



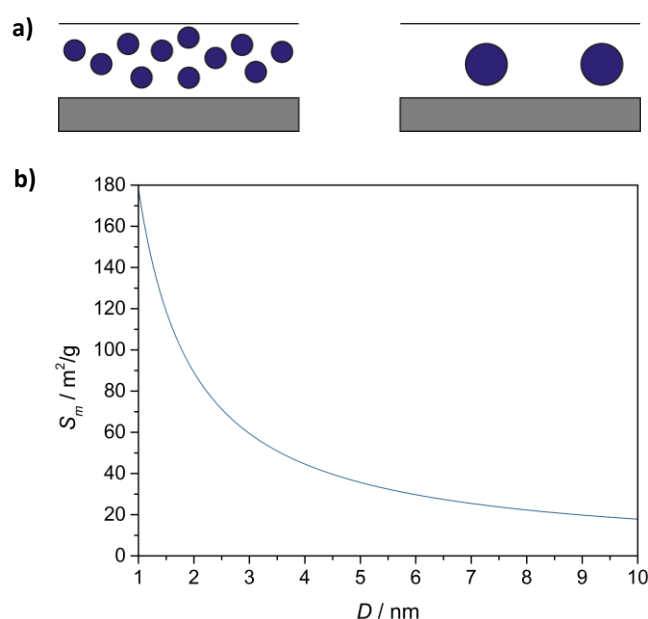
**Abbildung 3.6:** Auftragung des Verhältnisses von Molekülanzahl  $n_M$  zu Partikelanzahl  $n_P$  einer jeweils 5 wt%igen Formulierung vom konventionellen Initiator Irgacure<sup>®</sup> 651 ( $M = 256,30$  g/mol) bzw. von nano-ZnO-Partikeln ( $\rho_{\text{Bulk}} = 5,61$  g/cm<sup>3</sup>) gegen die Partikelgröße  $D$ .

Daraus geht deutlich hervor, dass die nano-ZnO-Partikelgröße für eine Substitution der konventionellen Initiatoren möglichst klein, bis hinunter zum Bereich mit beginnendem Größenquantisierungseffekt liegen sollte. Denn selbst bei einer Partikelgröße von nur 5 nm ergibt sich immer noch ein anzahlbedingter Nachteil von ca. 860 bzw. 760 zu 1 bei gleichem Gewicht bzw. Volumen der Formulierungen. Zwar kann ein modifizierter nano-ZnO-Partikel

aufgrund mehrerer angebundener Mediatoren theoretisch auch mehrfach initiieren, bei Partikelgrößen im Bereich des Bohrradius des Exzitons muss vor einer neuen Anregung jedoch zuerst noch das übrig gebliebene Elektron abreagieren, was sich wiederum nachteilig auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirkt.

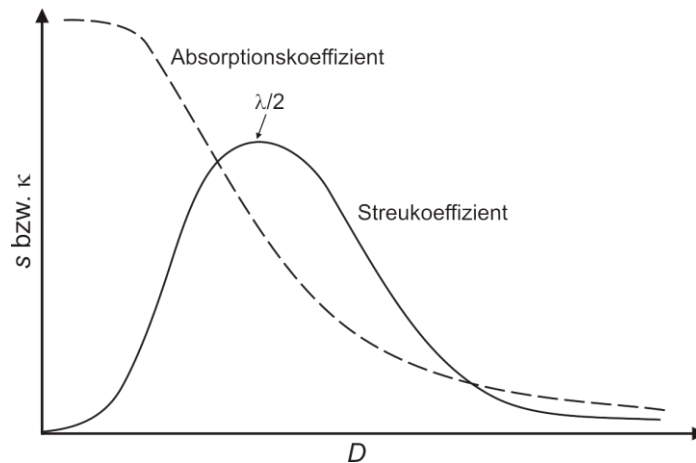
### **Absorption und Streuung**

Absorption und Streuung der nano-ZnO-Partikel sind zwei weitere Faktoren, die stark von der Partikelgröße abhängen und einen wesentlichen Einfluss auf die Härtungseigenschaft des Bindemittelsystems haben. Hier werden eine geringe Streuung und eine hohe Absorption angestrebt, so dass möglichst viele Initiationszentren durch die gesamte Bindemittelschicht erhalten werden. In Abbildung 3.7 ist leicht zu erkennen, dass eine Verkleinerung der Partikelgröße bei gleichbleibendem Gesamtvolumen zu einer erheblichen Vergrößerung der Gesamtoberfläche und der Flächenabdeckung führt. Damit die UV-Anregungsstrahlung auch die Partikel im Inneren der Bindemittelschicht erreicht, muss daher die Rückstreuung der Partikel gering gehalten werden.



**Abbildung 3.7:** a) Schematische Darstellung<sup>[19]</sup> von Partikeln mit gleichem Gesamtvolumen bei verschiedenen Partikelgrößen und b) Auftragung der spezifischen Oberfläche  $S_m$  von nano-ZnO-Partikeln ( $\rho_{\text{Bulk}} = 5,61 \text{ g/cm}^3$ ) gegen die Partikelgröße  $D$ .

In Abbildung 3.8 ist die Partikelgrößenabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $\kappa$  und des Streukoeffizienten  $s$  dargestellt. Letzterer ist ein Maß für die Rückstreuung und gilt als gering für kleine und große Partikel mit einem Maximum bei einer Partikelgröße, die etwa der halben Wellenlänge der einfallenden Strahlung entspricht.<sup>[20]</sup> Mit einer Bandkantenwellenlänge der Zinkoxidpartikel bei etwa 370 nm ergibt sich also auch bei der Betrachtung der Streuung, dass sich kleinere Partikel, möglichst weit unterhalb von etwa 185 nm, günstig auf die UV-Härtung auswirken.



**Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung<sup>[19]</sup> der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $\kappa$  sowie des Streukoeffizienten  $s$  von der Partikelgröße  $D$ .

Auf der anderen Seite ist bei kleinen Partikeln neben der Absorption vor allem auch die Streuung abhängig von der Wellenlänge, nämlich umgekehrt proportional zur vierten Potenz. Daher ist eine Partikelgröße im Größenquantisierungsbereich eher nachteilig, da dies bezüglich der benötigten Anregungsstrahlung die Absorption erniedrigen und die Streuung erhöhen würde. Außerdem läuft die Absorption bei kleinen Partikeln mit hoher Anzahldichte schließlich in eine Sättigung, die zu Abschattungseffekten mit geringerer Tiefenhärtung führt. Daher kann angenommen werden, dass es für ein gegebenes Bindemittelsystem bei einer bestimmten Partikelgröße ein lokales Maximum für die Gesamtaushärtung gibt, vermutlich in einem Bereich von 5 bis 30 nm. Darüber werden keine optisch transparenten Schichten mehr erhalten und darunter sinkt die Absorption der Partikel im UV-A-Bereich.<sup>[21]</sup>

### **Dispergierung**

Um die in den beiden vorangegangenen Abschnitten herausgestellten Vorteile von kleinen Partikeln nutzen zu können, müssen diese auch möglichst gut dispergiert und gegen Agglomeration geschützt werden. Neben geringerer Absorption und höherer Rückstreuung und dadurch langsamerer Aushärtung, können Agglomerate auch zu Inhomogenitäten im Bindemittelsystem mit Bereichen geringerer Aushärtung führen. Nach den Ausführungen in Kapitel 3.3.2 sind auch für die Dispergierung kleinere Partikel vorteilhaft, da die durch Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen ihnen herrschende Anziehungskraft proportional zu ihrem Durchmesser ist. Eine weitere Maßnahme zur Steigerung der Dispersionsqualität stellt außerdem eine elektrostatische und/oder sterische Stabilisierung durch Oberflächenmodifizierung der Partikel dar. Schließlich kann bei ausreichender Viskosität noch eine rheologische Stabilisierung erreicht werden, indem die Partikelmobilität mit einer erhöhten Fließgrenze des Bindemittelsystems herab gesetzt wird.<sup>[22]</sup>

### 3.3 Nasschemische Fällung von Nanokristallen

Die nasschemische Fällungskristallisation ist ein vergleichsweise einfaches und kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Nanokristallen durch Mischung von Lösungen leichtlöslicher Salze, die zu einem oder mehreren schwerlöslichen Salzen umgesetzt werden. Die Größe und Größenverteilung der erhaltenen Partikel ergibt sich primär aus der Kinetik von Keimbildung und Kristallwachstum, die beide von der Übersättigung abhängen, die wiederum durch die Prozessparameter gesteuert werden kann. Zur Erhöhung der Lagerstabilität gilt es nachfolgende Sekundärprozesse wie Ostwald-Reifung und Agglomeration zu minimieren.

#### 3.3.1 Keimbildung und Wachstum

Bei der Keimbildung kann man prinzipiell unterscheiden zwischen der primären sowie der sekundären durch Abrieb bereits gebildeter Kristalle. Bei der primären kann wiederum unterschieden werden zwischen homogener Keimbildung direkt aus der übersättigten Lösung und heterogener Keimbildung, bei der Fremdpartikel als Kristallisationskeime dienen. Entscheidend für das Verständnis des Fällungsprozesses ist die homogene Keimbildung, die nachfolgend behandelt wird.

#### **Übersättigung**

Die thermodynamische Triebkraft für die Kristallisation aus einer Lösung ist die Übersättigung  $S_a$ .<sup>[23]</sup> Diese ergibt sich aus der Differenz des chemischen Potentials des Stoffes in der übersättigten Lösung  $\mu$  und in der gesättigten Lösung  $\mu^*$ , die im Gleichgewicht mit der festen Phase steht. Aus der Gesamtzahl der Ionen  $\nu$  mit der mittleren Aktivität  $a_{\pm}$  ergibt sich dafür

$$\frac{\Delta\mu}{RT} = \frac{\mu - \mu^*}{RT} = \nu \ln \frac{a_{\pm}}{a_{\pm}^*} = \nu \ln S_a. \quad (3.7)$$

Die Übersättigung steigt also mit der Konzentration der Lösung ( $a_{\pm}$  nimmt zu) und der Schwerlöslichkeit des gefällten Stoffes ( $a_{\pm}^*$  nimmt ab).

#### **Keimbildung**

Bei ansteigender Konzentration einer Lösung beginnt die Keimbildung in der Regel nicht direkt beim Erreichen des Bereiches einer stabilen Kristallphase, sondern erst nachdem diese Stabilitätsgrenze bereits deutlich überschritten wurde, was auch beim Siedeverzug einer Flüssigkeit oder bei der Unterkühlung einer Schmelze beobachtet werden kann. Eine Erklärung hierfür liefern die Gesetzmäßigkeiten, die von Volmer und Weber<sup>[24]</sup> bei der Bildung von Nebeltröpfchen aus der Dampfphase beschrieben werden. Durch Molekülzusammenstöße bilden sich Aggregate, die bis zu einer kritischen Größe instabil sind und somit wieder zerfallen. Erst bei einer ausreichenden Übersättigung überschreiten die Aggregate die kriti-

sche Größe und bilden damit einen stabilen Keim, der weiter wachsen kann. Ursache sind die verschiedenen Beiträge zur Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G_K$  bei der Bildung eines Keimes mit dem Radius  $r_K$

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_\gamma = -\frac{4}{3}\pi r_K^3 \frac{\Delta\mu}{V_m} + 4\pi r_K^2 \gamma. \quad (3.8)$$

Dabei steht  $\Delta G_V$  für die Abnahme der freien Enthalpie durch den Übergang in die stabile Kristallphase mit dem Molvolumen  $V_m$  (Volumeneffekt), und  $\Delta G_\gamma$  steht für die Zunahme der freien Enthalpie durch die Grenzflächenenergie  $\gamma$  zwischen den neu gebildeten Phasengrenzen (Oberflächeneffekt). Bei kleinen Radien dominiert also der Oberflächenterm aufgrund des großen Verhältnisses von Oberfläche (Abbildung 3.7) zu Volumen, und die freie Enthalpie nimmt zu. Erst bei Überschreiten des Maximalwertes von Gleichung (3.8) beim kritischen Keimradius

$$r_K^* = -\frac{2\gamma V_m}{\Delta\mu} = -\frac{2\gamma V_m}{RT\nu \ln S_a} \quad (3.9)$$

überwiegt die Zunahme des Volumenterms und es wird ein wachstumsfähiger Keim erhalten, für den die Keimbildungsarbeit

$$\Delta G_K^* = \frac{4}{3}\pi r_K^{*2} \gamma = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3\Delta\mu^2} \quad (3.10)$$

aufgewendet werden muss. Gleichung (3.9) macht deutlich, dass mit steigender Übersättigung der kritische Keimradius kleiner wird. Aus Gleichung (3.10) erkennt man, dass sich bei kleineren kritischen Keimradien die Keimbildungsarbeit verkleinert und damit also die Kristallisation wahrscheinlicher wird. Dies spiegelt sich auch in der Keimbildungsrate

$$J_K = K \exp\left(-\frac{\Delta G_K^*}{kT}\right) = K \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 (\nu \ln S_a)^2}\right) \quad (3.11)$$

wieder, die die Anzahl der pro Zeit- und Volumeneinheit gebildeten wachstumsfähigen Keime wiedergibt und mit der Übersättigung stark ansteigt.<sup>[25]</sup>

## **Kristallwachstum**

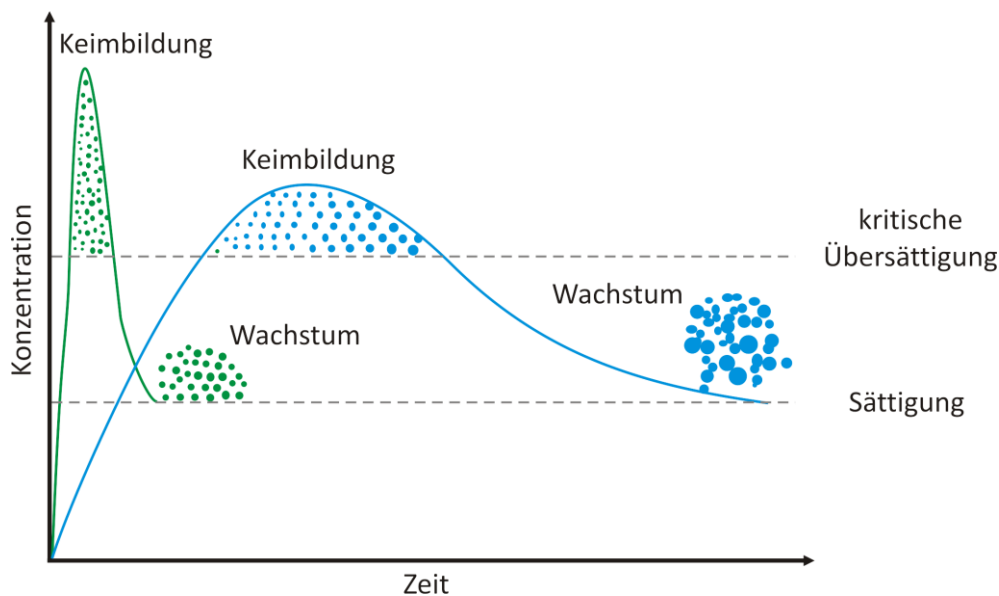
Nach der Keimbildung, die für die Anzahl der gebildeten Kristalle verantwortlich ist, folgt das Kristallwachstum, wodurch die immer noch vorhandene Übersättigung abgebaut wird. Dies ist ein sehr komplexer Prozess mit verschiedenen Einzelschritten wie der Diffusion der solvatisierten Ionen durch die Diffusions- und Absorptionsgrenzschicht der Partikel, der Desolvatisierung der Ionen und der Diffusion auf der Partikeloberfläche bis zu einer geeigneten Einbaustelle und der Rückdiffusion von etwaigen Kondensationsprodukten.<sup>[23]</sup> Je nach geschwindigkeitsbestimmendem Schritt kann so zwischen einem einbaukontrollierten und einem diffusionskontrollierten Wachstum unterschieden werden, wobei letzteres bei hohen

Übersättigungen überwiegt. Der Einfachheit halber werden zur Beschreibung der Wachstumsgeschwindigkeit häufig empirische Ansätze wie

$$J_W = k_x \cdot S_a^x \quad (3.12)$$

verwendet, mit Werten für  $x$  von etwa 1 für diffusionskontrolliertes und von 2 bis zu 50 für einbaukontrolliertes Wachstum.

Sowohl Keimbildung als auch Kristallwachstum hängen also stark von der Übersättigung ab und bestimmen maßgeblich die resultierende Primärpartikelgröße. Überwiegt die Keimbildung, werden viele kleine Kristalle gebildet, dominiert das Wachstum, entstehen weniger Kristalle und ihre Größe nimmt zu. Zur Herstellung von Nanopartikeln ist dabei nicht nur der absolute Wert der Übersättigung, sondern vor allem die zeitliche und räumliche Verteilung beim Mischen der Eduktlösungen entscheidend (Abbildung 3.9).



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung (nach [26]) des zeitlichen Verlaufs von Keimbildung und Wachstum für den Fall einer schnell ansteigenden Übersättigung (grün) sowie einer langsam ansteigenden Übersättigung (blau).

Bei einer schnellen Mischung wird eine hohe Übersättigung erreicht, die schnell wieder abgebaut wird durch die Bildung sehr vieler und sehr kleiner Kristallkeime, die dann nur noch wenig weiter wachsen. So werden kleine Partikel mit schmaler Größenverteilung erhalten. Bei einer langsamen Mischung wird nur eine geringe Übersättigung erreicht, die über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten wird, wodurch noch viele Kristallkeime gebildet werden während bereits bestehende schon weiter wachsen. Es bilden sich Partikel unterschiedlicher Größe die unterschiedlich wachsen, so dass große Partikel mit breiter Größenverteilung erhalten werden.

### 3.3.2 Alterung

Neben den primären Fällungsprozessen Keimbildung und Kristallwachstum können auch sekundäre Prozesse ablaufen, die durch Rekristallisation oder Zusammenlagern der Primärpartikel zu Veränderungen der Partikelgröße und -form führen.

#### **Ostwald-Reifung**

Nach dem Abbau der Übersättigung liegen viele kleine Partikel mit einer hohen Oberflächenenergie vor. Wachstum größerer Partikel auf Kosten kleinerer, die so genannte Ostwald-Reifung<sup>[27]</sup> ist ein Prozess, der zur Verringerung der Oberflächenenergie beiträgt, um einen thermodynamisch stabileren Zustand zu erreichen. Nach Lifshitz und Slyozov<sup>[28]</sup> sowie Wagner<sup>[29]</sup> kann dies analog der Kelvin-Gleichung für den Dampfdruck in Abhängigkeit vom Tröpfchenradius beschrieben werden. Daraus ergibt sich für die Löslichkeit eines Partikels mit dem Radius  $r$

$$L_r = L_\infty \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{rRT}\right). \quad (3.13)$$

Die Löslichkeit steigt also mit abnehmender Partikelgröße stark an, so dass sich ein Konzentrationsgradient zwischen unterschiedlich großen Partikeln ausbilden kann, und Diffusion von Ionen von den kleineren zu den größeren Partikeln stattfindet. Dabei lösen sich erstere schließlich auf, während letztere wachsen. So kann es zwar zu einer gewissen Verschmälerung der Größenverteilung kommen, jedoch nur unter einer deutlichen Zunahme der mittleren Partikelgröße. Vermindern lässt sich die Ostwald-Reifung durch Reduzierung von Diffusion oder Löslichkeit, beispielsweise mittels Temperaturniedrigung oder Einsatz eines geeigneten Dispersionsmediums.

#### **Agglomeration und Aggregation**

Durch Zusammenstöße und anziehende Wechselwirkungen können die Partikel agglomerieren und/oder aggregieren, wobei nach Art und Stärke der Bindungskräfte unterschieden wird. Bei Agglomeraten werden die Primärteilchen nur durch London-van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, wohingegen diese bei Aggregaten durch chemische Bindungen miteinander verbunden sind.

Nach Hamaker<sup>[30]</sup> ergibt sich für die anziehende London-van-der-Waals-Kraft zweier gleichgroßer Partikel im Abstand  $r$

$$F_{anz} = \frac{A_H}{24} \cdot \frac{D}{r^2} \quad (3.14)$$

mit der stoffspezifischen Hamaker-Konstante  $A_H$ , die sowohl von den Stoffen der Partikel als auch von dem dazwischen liegenden Medium abhängt. Eine kleine Partikelgröße  $D$  wirkt sich also vermindern auf die anziehende Wechselwirkung aus, genauso wie ein Dispersionsme-



dium oder eine zusätzliche Oberflächenmodifizierung der Partikel mit einer niedrigen Hamaker-Konstante.<sup>[31]</sup>

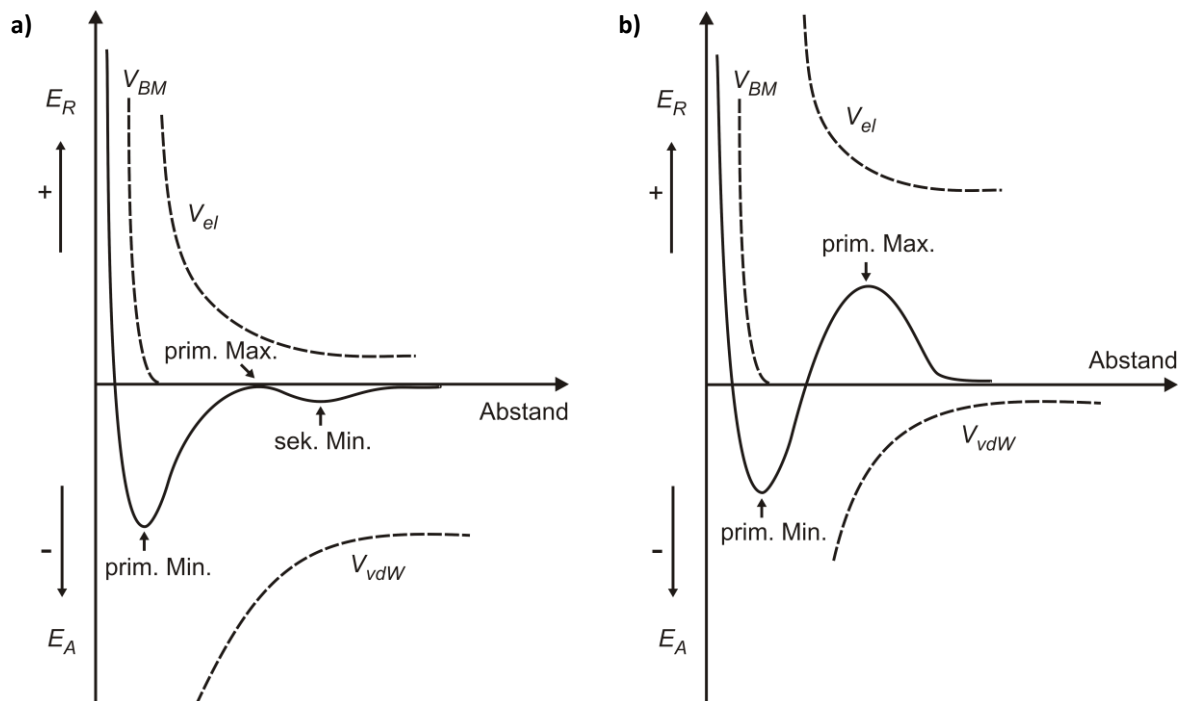
### Elektrostatische Stabilisierung

Ein weiterer Effekt, der der Partikelanziehung entgegen wirkt, ist die elektrostatische Stabilisierung<sup>[32,33]</sup>. Bei einer Dispersion sind die Oberflächen der Partikel durch Fehlstellen im Kristallgitter, durch Säure-Base-Reaktion funktioneller Gruppen (z.B. -OH, =NH, -SH) oder durch bevorzugte Adsorption bestimmter Ionen elektrisch geladen. Durch Kompensation mit Gegenionen aus der Lösung bildet sich eine diffuse elektrochemische Doppelschicht aus. Die Ausdehnung dieser Schicht ist umso größer, je kleiner die reziproke Debye-Länge

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 N_A \cdot I}{\epsilon k T}} \quad (3.15)$$

ist. Durch Erhöhung der Ionenstärke  $I$  kann die elektrische Doppelschicht also auch wieder abgebaut werden, was z.B. bei der Aussalzung von Schwebstoffen in Wasser genutzt wird.

Wenn die anziehenden London-Van-der-Waals- und die abstoßenden elektrostatischen Kräfte überwiegen, kann das Wechselwirkungspotential zweier Partikel nach Derjaguin und Landau<sup>[34]</sup> sowie Verwey und Overbeek<sup>[35]</sup> mit der DLVO-Theorie beschrieben und analog dem Lennard-Jones-Potential in Abhängigkeit des Abstandes wiedergegeben werden.



**Abbildung 3.10:** Schematische Darstellung (nach [36]) des Potentialverlaufs zweier Teilchen einer kolloidalen Dispersion in Abhängigkeit ihres Abstandes, wobei von **a)** zu **b)** die Partikelgröße abnimmt und die Oberflächenladung zunimmt (als Summe der repulsiven und attraktiven Energien  $E_R$  und  $E_A$ , die sich aus dem Van-der-Waals-Potential  $V_{vdW}$ , dem elektrostatischen Potential  $V_{el}$  und dem Born-Mayer-Potential  $V_{BM}$  (folgt aus dem Pauli-Prinzip) zusammensetzen).

Unter den Bedingungen in Abbildung 3.10 a kommt es schnell zur Agglomeration der Partikel im sekundären Minimum, und es ist nur wenig Energie erforderlich, um das primäre Maximum zu überwinden und ins primäre Minimum zu fallen, wo es schließlich zur Aggregation kommt. Bei ausreichend geringer Partikelgröße bzw. hoher Oberflächenladung wird jedoch kein sekundäres Minimum mehr erhalten, und die Energiebarriere des Maximums wird so hoch, dass das primäre Minimum nicht mehr erreicht, und eine stabile Dispersion erhalten wird (Abbildung 3.10 b).

### ***Sterische Stabilisierung***

Zusätzlich gibt es die Möglichkeit die Partikel durch sterische Stabilisierung<sup>[37-39]</sup> mittels Oberflächenmodifizierung vor Agglomeration zu schützen indem Moleküle oder Polymere auf die Partikeloberfläche adsorbiert werden. Haben die Moleküle im Dispersionsmedium eine gute Löslichkeit, bildet dieses nach der van't Hoff-Gleichung einen osmotischen Druck

$$\pi_o = cRT \frac{1}{M} \quad (3.16)$$

aus, der proportional zur Konzentration der adsorbierten Moleküle und umgekehrt proportional zu ihrem Molekulargewicht ist. Zum Druckausgleich strebt das System also eine möglichst niedrige Molekülkonzentration in der Adsorptionsschicht an. So entsteht eine regelmäßige Verteilung der Moleküle mit einer gestreckten Ausrichtung von der Partikeloberfläche weg ins Lösemittel hinein. Bei Annäherung zweier Partikel durchdringen sich ihre Adsorptionsschichten, der osmotische Druck steigt stark an, und es strömt Lösemittel zwischen die Teilchen, wodurch diese wieder auseinander getrieben werden. Da man diese stabilisierend Wirkung bei Partikelannäherung auch mit einer Einschränkung der Beweglichkeit der adsorbierten Moleküle, also einer Entropieerniedrigung erklären kann, wird diese häufig auch als entropische Stabilisierung bezeichnet.

Darüber hinaus eröffnet die Oberflächenmodifizierung auch die Möglichkeit, lipophobe Partikel in lipophile umzuwandeln und umgekehrt. Als Oberflächenmodifikator werden dazu häufig Tenside, wie z.B. Carbonsäuren verwendet. Bei unpolaren Partikeln adsorbiert dann der lipophile Molekülteil auf die Oberfläche, und über die freie hydrophile Carboxylgruppe können die Partikel so in polaren Lösemitteln dispergiert werden. Bei polaren Partikeln kann es auf diese Weise über die physikalische Adsorption hinaus auch zu einer chemischen Adsorption kommen, da die Carboxylgruppe mit einer Hydroxylgruppe auf der Partikeloberfläche unter Wasserabspaltung verestern kann.<sup>[40]</sup> So wird eine sehr beständige Oberflächenmodifizierung zur Dispergierung der polaren Partikel in unpolaren Medien erhalten. Entscheidend ist jedoch, dass ausreichend Hydroxylgruppen auf der Partikeloberfläche für die Reaktion vorhanden sind. Werden die Partikel nach der Synthese getrocknet oder gar getempert, gehen diese Gruppen meist weitgehend verloren und die Dispergierung wird erheblich erschwert.

### 3.3.3 Chemische Reaktoren

Die chemische Verfahrenstechnik hat eine Vielfalt an unterschiedlichsten Reaktoren hervorgebracht, die jeweils auf bestimmte chemische Synthesen abgestimmt sind. Grundsätzlich kann unterschieden werden zwischen diskontinuierlichen Batchsystemen in Form von Rührkesseln, wie sie gewöhnlich auch als Reaktionskolben im Labor benutzt werden sowie kontinuierlichen Durchflusssystemen, die sich bei Fällungsreaktionen oft besser für eine Aufskalierung unter Beibehaltung der Produktqualität eignen.

#### ***Batch-Systeme***

Zur Beschreibung der Vermischungsverhältnisse in einem Rührkessel existiert eine Vielzahl an theoretischen und experimentellen Untersuchungen. Nach Baldyga und Borne<sup>[41]</sup> werden die Eduktlösungen durch Makromischung bei der Zugabe und durch die Rührung zunächst großräumig ineinander verteilt, wobei auf mikroskopischer Ebene noch völlig ungemischte Bereiche existieren, und Diffusion nur eine untergeordnete Rolle spielt. An den Grenzflächen dieser Bereiche kommt es dann zur Mikrovermischung durch die Ausbildung rotierender Wirbel. Dabei bilden sich innerhalb der Wirbel immer dünnere Schichten der Eduktlösungen bis die Diffusion aufgrund der hohen Konzentrationsgradienten und den dünnen lamellenartigen Schichten schließlich die Oberhand gewinnt und zur vollständigen Mischung führt.<sup>[42]</sup>

In der Regel ist die Mikromischung also der entscheidende Faktor, denn je länger diese im Vergleich zur Makromischung andauert, desto geringere Übersättigungen werden erreicht, die außerdem auch langsamer abgebaut werden (Abbildung 3.9 blaue Kurve). Aufgrund der hohen Orts- und Zeitabhängigkeit der Übersättigung bei schnellen Fällungsreaktionen und der räumlichen Ausdehnung des Rührkessel wird ein gefällter Partikel daher immer Bereichen sehr unterschiedlicher Übersättigung ausgesetzt sein, und es kommt immer wieder zur Rückvermischung mit den Eduktlösungen. Es ist daher sehr schwierig die Partikelgröße zu kontrollieren und eine Synthese zu reproduzieren, wobei diese Probleme bei Aufskalierung sogar noch deutlich zunehmen.

#### ***Kontinuierliche Durchflusssysteme***

Bei Durchflusssystemen kann aufgrund der kontinuierlichen Prozessführung die Geometrie des Reaktionsraums stark verkleinert werden, ohne dass sich die Gesamtproduktionsmenge verringert, da keine aufwendigen Reinigungs- und Äquilibrierungsschritte benötigt werden wie sie zwischen Batch-Synthesen anfallen. Durch diese Prozessintensivierung kann das Verhältnis von Reaktionsgrenzfläche zu Eduktvolumen im Idealfall soweit erhöht werden, dass die Zeitskala der Vermischung in den Bereich der Reaktionszeit verschoben wird, und eine besonders hohe und homogen verteilte Übersättigung erreicht wird (Abbildung 3.9 grüne Kurve).<sup>[43]</sup> So wird ein quasistationäres Mischungssystem mit kurzer Verweilzeit und schmaler Verweilzeitverteilung erhalten, wodurch kleine Partikel mit schmaler Größenverteilung gebildet werden, die nahezu keiner Rückvermischung mehr unterliegen.<sup>[44]</sup> Außerdem kann

auf eine aktive Mischung z.B. mittels Rührwerk verzichtet werden, da bei diesen Größenskalen bereits die rein diffusive Mischung ausreichen kann, oder durch Ausnutzung turbulenter Strömungen eine ausreichende konvektive Mischung erreicht wird. Gegenüber dem Batch-Prozess kann also sowohl die Produktqualität als auch die Reproduzierbarkeit der Synthese entscheidend verbessert werden, und die Produktion kann ökonomischer gestaltet werden.

Bei der einfachsten Reaktorgeometrie, dem T-Mischer (Abbildung 3.11 a), werden die beiden Eduktlösungen seitlich in den Mischkanal eingeleitet. Bei laminarer Strömung bewegt sich dann die Diffusionslänge auf Längenskalen, die der Hälfte der Breite des Mischkanals entsprechen, so dass für eine ausreichende Mischung die Abmessungen sehr klein werden und im unteren Mikrometerbereich liegen.<sup>[45]</sup> Für Fällungsreaktionen mit hohem Durchsatz wird daher meist eine turbulente Strömung angestrebt, die sich ab einem gewissen Bereich der Reynoldszahl<sup>[46]</sup>

$$Re = \frac{\rho u_M d_h}{\eta} \quad (3.17)$$

einstellt, die sich aus dem hydraulischen Durchmesser  $d_h$  des Kanals sowie der mittleren Strömungsgeschwindigkeit  $u_M$ , der Dichte  $\rho$  und der dynamischen Viskosität  $\eta$  des Fluides ergibt. Diese dimensionslose rechnerische Größe wird also vom Verhältnis der Trägheitskräfte und der viskosen Kräfte bestimmt und gibt eine Aussage über die Intensität der Turbulenz. Bei kleinen Reynoldszahlen, also kleinen Geometrien oder hoher Viskosität, ergibt sich eine laminare Strömung mit parabolischem Geschwindigkeitsprofil über den Kanalquerschnitt. Bei großen Reynoldszahlen, also hohen Strömungsgeschwindigkeiten, bildet sich eine turbulente Strömung aus, bei der ein Teil der eingetragenen Energie in die Ausbildung der entsprechenden Strömungswirbel umgesetzt wird. Diese Energiedissipation ist proportional zum Druckverlust über diesen Mischungsbereich, wobei der hydraulische Durchmesser eines beliebigen Kanalquerschnitts dem Durchmesser desjenigen kreisrunden Rohres entspricht, das denselben Druckverlust wie der gegebene Strömungskanal aufweist. Dazu wird davon ausgegangen, dass gleiche Druckverhältnisse herrschen, wenn die jeweilige Querschnittsfläche  $A$  und der Umfang  $U$  im gleichen Verhältnis zueinander stehen, und es ergibt sich

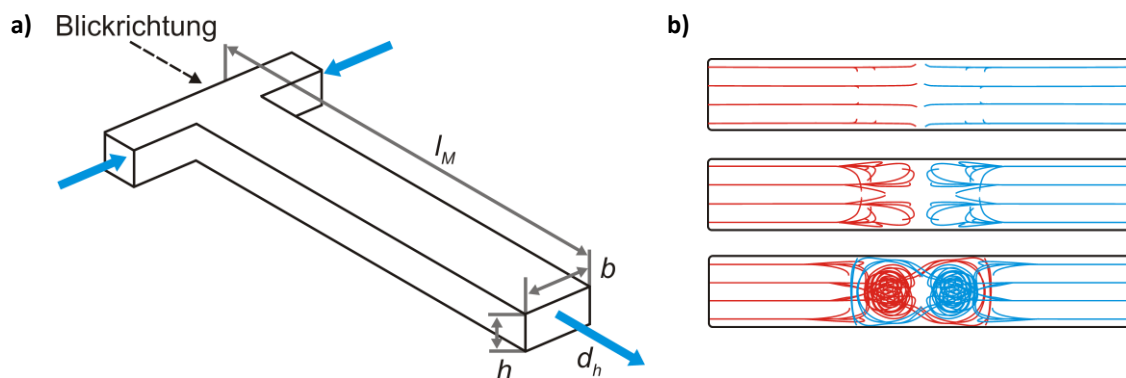
$$d_h = \frac{4A}{U} \quad (3.18)$$

Bei starken Abweichungen von der Kreisgeometrie können sich jedoch relevante Abweichungen von dieser Definition ergeben. So ergibt sich z.B. für einen niedrigen breiten Spalt der Höhe  $h$  mit der Spaltbreite  $b \gg h$  ein hydraulischer Durchmesser von

$$d_h = \frac{4bh}{2b+2h} \approx 2h. \quad (3.19)$$

Untersuchungen mittels Particle Image Velocimetry (PIV), Laser Induced Fluorescence (LIF) und Computational Fluid Dynamics (CFD) Simulationen an T-Mischern im oberen Mikrome-

terbereich ergaben die in Abbildung 3.11 b dargestellten drei charakteristischen Strömungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Reynoldszahl.<sup>[47-49]</sup> Im ersten Bereich ( $Re < 10$ ) liegt eine reine Laminarströmung vor, und der Stofftransport erfolgt ausschließlich durch Diffusion an der Grenzfläche der beiden Eduktströme in der Mitte des Mischungskanals. Im zweiten Bereich ( $10 < Re < 150$ ) bildet sich aufgrund von Instabilitäten durch die Fliehkräfte eine Vortexströmung in Form zweier Doppelwirbel, jedoch überwiegt weiterhin der Diffusionsprozess, da die Wirbel auf den jeweiligen Eduktstrom begrenzt sind. Erst im dritten Bereich ( $Re > 150$ ) beginnt sich die Symmetrie aufzulösen und es bildet sich eine Engulfmentströmung, bei der sich die Stromlinien der beiden Eduktströme zunehmend ineinander verflechten, wodurch eine Intensivierung des Mischprozesses durch Konvektion erreicht wird.



**Abbildung 3.11:** Schematische Darstellung a) eines T-Mischers im oberen Mikrometerbereich sowie b) der entsprechenden drei charakteristischen Strömungsverhältnisse in Abhängigkeit vom Reynoldszahlbereich (Laminar bei  $Re < 10$ , Vortex bei  $10 < Re < 150$  und Engulfment bei  $Re > 150$ ).<sup>[47-49]</sup>

Allerdings wird die Diskussion über die Generalisierbarkeit der gemessenen mikrofluidischen Phänomene kontrovers geführt, und der Einfluss der Strömungsform auf chemische Reaktionen muss fallweise untersucht werden, da die zu untersuchenden Größen schwer zugänglich sind.<sup>[47]</sup> Auch der Druckverlust ist aus messtechnischen Gründen nicht exakt messbar und wegen der Feststoffbildung und Viskositätsänderung bei Fällungsreaktionen nicht berechenbar. Daher wird in der vorliegenden Arbeit die für den Aufprall zur Verfügung stehende kinetische Energie der Eduktflüsse für vergleichende Betrachtungen herangezogen. In der Hydrodynamik wird oft statt der kinetischen Energie die kinetische Energiedichte

$$e_{kin,E} = \frac{1}{2} \rho v_E^2 \quad (3.20)$$

angegeben. Bei nicht frontaler Kollision muss dabei die Ausrichtung der Geschwindigkeitsvektoren berücksichtigt werden durch Projektion in die Ebene senkrecht zur Aufprallebene

$$e_{kin,E\angle} = \frac{1}{2} \rho v_{E\angle}^2 \quad (3.21)$$

### 3.3.4 Nasschemische Fällung von ZnO-Nanopartikeln

Bei einer nasschemischen Fällung in Wasser wird lediglich Zinkhydroxid erhalten, das zur Dehydratisierung und Umwandlung in Zinkoxid noch getrocknet und getempert werden muss, wodurch die Partikel stark aggregieren und die Oberfläche passiviert wird, und damit eine Redispergierung oder chemische Anbindung eines Oberflächenmodifikators erheblich erschwert wird. Daher beruht die Mehrzahl der Synthesen von kolloidalen Zinkoxid-Nanopartikeln auf der basischen Hydrolyse von Zinksalzen in Alkoholen als Lösungsmittel, deren dehydratisierende Eigenschaften die Bildung von Zinkhydroxid verhindern.<sup>[8,50-55]</sup>

#### ***Zinkprecursor und Fällungsreagenz***

Dazu wird üblicherweise Zinkacetat, das bei erhöhter Temperatur (etwa 70 °C) im Alkohol gelöst werden muss, in geringer Konzentration (unterer Millimolbereich) vorgelegt und bei etwa 50 °C mit der Base Lithiumhydroxid durch langsames Zutropfen einer entsprechenden Lösung in Alkohol umgesetzt. An der Eintropfstelle gebildetes Zinkoxid löst sich durch Acetat-Komplexierung zunächst wieder auf bis eine bestimmte Übersättigung erreicht ist, und schließlich simultan besonders kleine Partikel mit schmaler Größenverteilung ausfallen, die durch adsorbierte Lithiumkationen sehr gut gegen Agglomeration geschützt sind. Aufgrund der langsamen Zugabe und der geringen Ausbeute, die auch durch die schlechte Löslichkeit von Lithiumhydroxid limitiert wird, ist diese Methode für eine wirtschaftliche Produktion jedoch wenig geeignet. Bei Verwendung der gut löslichen Base Kaliumhydroxid kann dagegen die Ausbeute durch Erhöhung der Eduktkonzentration (oberer Millimolbereich) wesentlich gesteigert werden, und die Abtrennung vom ebenfalls gut löslichen Nebenprodukt Kaliumacetat gestaltet sich sehr einfach.<sup>[21]</sup> Allerdings kommt es in diesem Temperatur- und Konzentrationsbereich durch selektive Agglomeration an bestimmten Kristallflächen zu einer orientierten Aggregation der Zinkoxidpartikel und damit einem elongierten Wachstum zu größeren Zinkoxid-Nanostäben.<sup>[56]</sup>

In der vorliegenden Arbeit werden daher der Vorgehensweise von Hempelmann et al.<sup>[2]</sup> folgend die kostengünstigen Edukte Zinkchlorid und Natriumhydroxid eingesetzt, die auch bei Raumtemperatur eine hohe Löslichkeit in Alkoholen aufweisen. Durch die unterschiedliche Ladungsdichte liegt der Radius des solvatisierten Basenkations Natrium zwischen der von Lithium und Kalium. Damit ergibt sich auch nur eine mittlere abschirmende Wirkung durch Adsorption des Kations auf der im basischen Medium negativ geladenen Partikeloberfläche, so dass die Temperatur bei der exothermen Fällungsreaktion kontrolliert werden muss, um elongiertes Wachstum zu verhindern.<sup>[57]</sup> Auch die Abtrennung des schwerlöslichen Nebenproduktes Natriumchlorid gestaltet sich schwieriger und wird bisher mechanisch durchgeführt.

### **Lösungsmittel**

Mit zunehmender Kettenlänge des als Lösungsmittel eingesetzten Alkohols nimmt auch die Größe der Zinkoxidnanopartikel zu, bei ansonsten gleichen Synthese- und Lagerbedingungen.<sup>[58-60]</sup> Je kürzer die Kettenlänge desto polarer wird der Alkohol, und die Löslichkeit der Base und des Zinksalzes sowie deren Komplexierung durch den Alkohol nehmen zu. Bei Methanol, Ethanol und Propanol kommt es dadurch zu einer deutlichen Hemmung von Keimbildung und Wachstum, so dass höhere Übersättigungen erreicht werden können und viele kleine Keime gebildet werden, die nur wenig wachsen. Auch die nachfolgende Ostwald-Reifung nimmt mit der Kettenlänge des Alkohols zu und macht sich besonders bei längererkettigen Alkoholen ab Butanol durch den Einfluss der sich ergebenden höheren Partikeloberflächenenergie von Zinkoxid bemerkbar.

Die kleinsten und stabilsten Partikel werden also bei Methanol erhalten, welches deshalb auch in der Synthesevorschrift von Hempelmann et al.<sup>[2]</sup> als Lösungsmittel verwendet wird. Da der Einfluss der Alkoholkettenlänge auf die Partikelgröße mit zunehmender Eduktkonzentration jedoch immer geringer wird, wird in der vorliegenden Arbeit für ein unproblematisches Upscaling Ethanol als weit weniger toxisches Lösungsmittel gewählt.

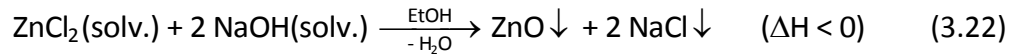
### **Oberflächenmodifikator**

Wie bereits in Kapitel 3.3.2 ausgeführt, kann beim Einsatz von Oberflächenmodifikatoren durch sterische Stabilisierung eine wesentliche Verbesserung hinsichtlich der Zinkoxidpartikelgröße und -verteilung sowie der Dispersionsstabilität erreicht werden.<sup>[61]</sup> Im vorliegenden Fall soll als Oberflächenmodifikator Benzoylameisensäure durch Veresterungsreaktion der Carboxylgruppe mit Hydroxylgruppen auf der Partikeloberfläche chemisch angebunden werden, um optimal mit dem Elektronenloch des Halbleiters reagieren zu können und so die Radikalübertragung zum Bindemittel zu gewährleisten. Außerdem wird auf diese Weise die Migration nicht reagierter Mediatormoleküle durch Immobilisierung auf der Partikeloberfläche wirksam unterbunden, und die Dispersionsqualität im Bindemittelsystem wird deutlich verbessert. Aufgrund des hohen Fremdsalzgehaltes und des hohen pH-Wertes, bei dem die Carbonsäure ebenso wie die Zinkoxidpartikeloberfläche (isoelektrischer Punkt von 9,3)<sup>[51]</sup> durch Deprotonierung negativ geladen ist, wird während oder nach der Fällung sowohl die Physi- als auch die Chemisorption des Oberflächenmodifikators verhindert, so dass die Modifizierung erst nach Aufreinigung der Produktmischung erfolgen kann.

Prinzipiell ist zwar die Zugabe eines zusätzlichen Oberflächenmodifikators (z.B. Polymere<sup>[61]</sup> oder Thiole<sup>[62]</sup>) bei der Synthese zur Verbesserung der Partikelgröße möglich, jedoch erschwert dies wiederum durch Blockierung möglicher Anknüpfungsstellen die nachfolgende Oberflächenmodifizierung mit dem Mediator Benzoylameisensäure. Außerdem müssen die Zinkoxidnanopartikel für eine effiziente Aufreinigung gut zentrifugierbar bleiben, so dass auch für diesen Prozessschritt eine zu hohe Dispersionsstabilität durch zusätzliche Oberflächenmodifikatoren wieder kontraproduktiv wird.

## **Fällungsreaktion**

Die in der vorliegenden Arbeit genutzte Fällungsreaktion für die Synthese der Zinkoxidnanopartikel kann mit der Reaktionsgleichung



beschrieben werden. Durch Mischung der ethanolschen Lösung des Precursors Zinkchlorid mit der entsprechenden ethanolschen Lösung des Fällungsmittels Natriumhydroxid werden in einer exothermen Reaktion Partikel von Zinkoxid (im Nanometerbereich) sowie Natriumchlorid (im Mikrometerbereich) ausgefällt, wobei abgeschiedenes Wasser durch die Kondensation von Zinkhydroxid zu Zinkoxid vom Lösungsmittel Ethanol aufgenommen wird. Da sowohl Zinkoxid als auch Natriumchlorid in Ethanol nahezu unlöslich sind und als Feststoff ausfallen, kann die Reaktion als quantitativ betrachtet werden.

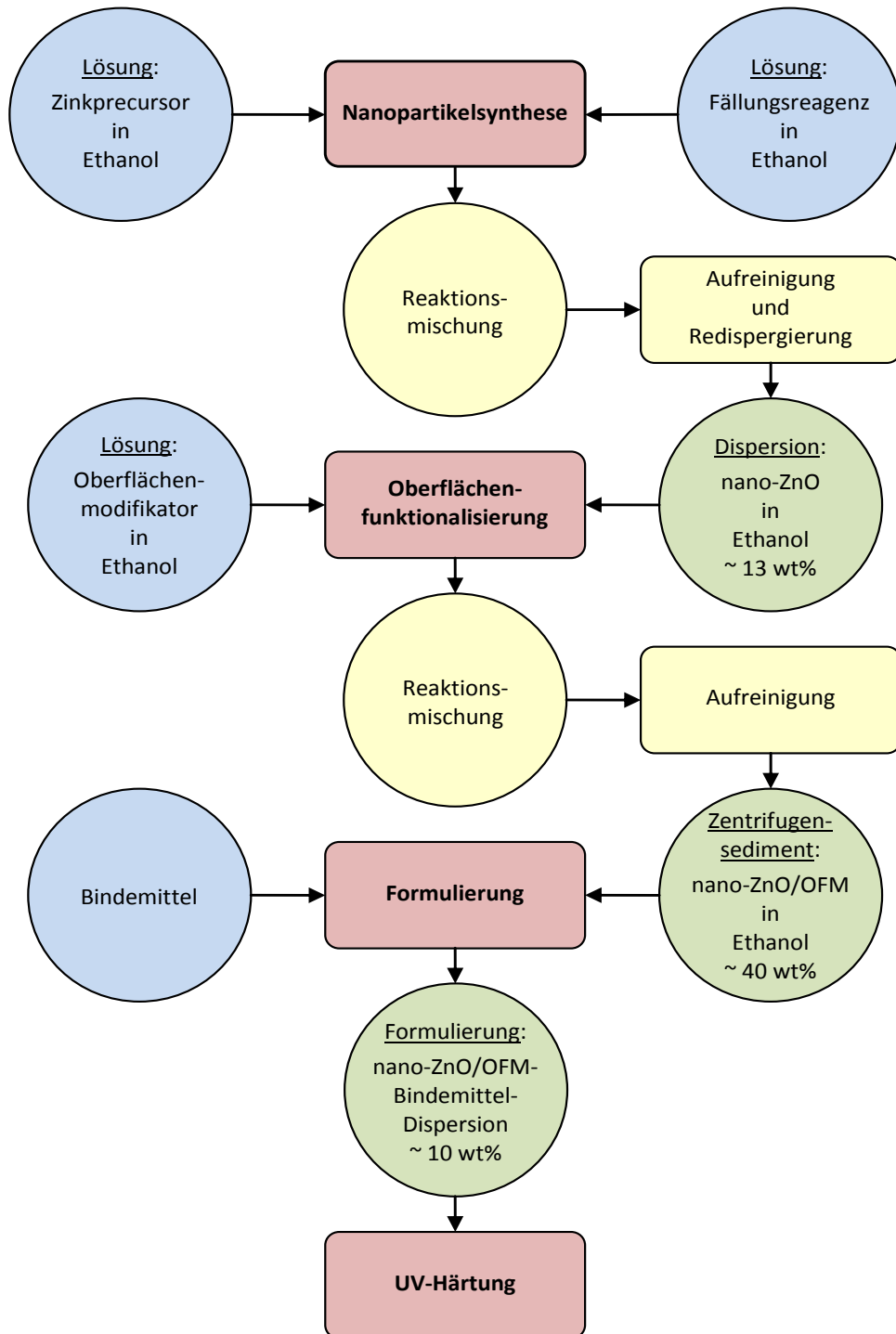
Bei der Fällung wird eine starke Zunahme der Viskosität beobachtet, die sich unter Rühren nach wenigen Minuten sukzessive wieder irreversibel zurück bildet. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das bei der Umwandlung von Zinkhydroxid zu Zinkoxid austretende Wasser zunächst an der Partikeloberfläche adsorbiert. Aufgrund der sehr hohen Ionenstärke in dieser Adsorptionsschicht durch gelöstes Natriumchlorid kommt es nach Gleichung (3.15) zu einer starken Abschwächung der elektrostatischen Stabilisierung, so dass bei Annäherung der Partikel bis auf die wässrige Adsorptionsschicht eine Agglomeration der Partikel eintritt, die sich netzwerkartig durch die Ethanol-Lösung zieht. Die sich ergebende erhöhte Viskosität wird dann wieder abgebaut durch Scherung bei der Rührung, Diffusion des Wassers in die Lösung sowie Anstieg der Partikelgröße von Natriumchlorid.

Durch den schnellen und simultanen Ablauf der verschiedenen Vorgänge ist es sehr schwer eine Vorhersage für die optimalen Syntheseparameter zu treffen, und so müssen diese vorwiegend empirisch erarbeitet werden.<sup>[63]</sup>



## 4 EXPERIMENTE

In diesem Abschnitt werden die allgemeinen Arbeitsvorschriften zur Herstellung und Verarbeitung der Halbleiternanopartikel beschrieben.



**Abbildung 4.1:** Fließschema des typischen Prozesses zur Herstellung und Verarbeitung einer Charge von Zinkoxid-Nanopartikeln (blau: Edukt, rot: Prozessschritt, gelb: Aufarbeitung, grün: Zwischenprodukt bzw. Produkt).

Der typische Prozess für eine Charge Zinkoxidnanopartikel ist in Abbildung 4.1 als Fließschema dargestellt. Nach der Herstellung der Zinkoxidnanopartikel in einer nasschemischen Fällungsreaktion (Kapitel 4.2) werden diese dann mit einem photokatalytisch aktiven Oberflächenmodifikator durch Esterbindung funktionalisiert (Kapitel 4.3) und schließlich in das Bindemittel formuliert (Kapitel 4.4). Die zur reproduzierbaren Herstellung der Zinkoxidnanopartikel mit hohem Feststoff-Gehalt erforderliche kontinuierliche Prozessführung im Labor- bzw. Technikumsmaßstab ist in Kapitel 4.2.2 bzw. 4.2.3 beschrieben.

## 4.1 Materialien

Wenn nicht anders erwähnt, werden als Lösemittel deionisiertes Wasser oder Ethanol 99 % vergällt mit 1 % MEK in technischer Qualität mit einem Wassergehalt von maximal 0,3 % sowie n-Hexan in analytischer Qualität verwendet.

Alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien wurden wie erhalten und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit wird jeweils immer dasselbe Produkt vom selben Hersteller mit einer Reinheit von mindestens 99,5 % eingesetzt.

Bei der als Modellsystem verwendeten Bindemittelmischung „BM1“ handelt es sich um einen hochviskosen Klarlack ohne Pigmentzusatz, der vom Projektpartner Zeller+Gmelin GmbH zur Verfügung gestellt wurde und dort besonders für den Offsetdruck eingesetzt wird. Er besteht zu 75 wt% aus einem Epoxy-Acrylatoligomer (modifiziertes ethoxyliertes Bisphenol-A-diacrylat) als Hauptkomponente und zu 25 wt% aus DTMPA (Di(trimethylolpropan)tetraacrylat) als reaktiver Verdünner bzw. Quervernetzer und enthält einen signifikanten Anteil eines Hydrochinon-Derivats als Lagerstabilisator.

Als photokatalytisch aktiver Oberflächenmodifikator (Mediator) für die ZnO-Nanopartikel wird Benzoylameisensäure ( $\alpha$ -Oxobenzoessäure bzw. Phenylglyoxylsäure) eingesetzt.

Als Benchmark dient der konventionelle Photoinitiator DMPA (2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon bzw. Benzildimethylketal), der in der Druckindustrie üblicherweise verwendet wird und deshalb auch unter dem Handelsnamen Irgacure® 651 erhältlich ist.

## 4.2 Synthese der ZnO-Nanopartikel

Die Zinkoxidnanopartikel werden durch basische Fällung in Ethanol hergestellt. Als Zinkprecursor dienen Zinkchlorid oder Zinkacetat-Dihydrat und als Fällungsreagenz werden Natrium- oder Lithiumhydroxid eingesetzt.

### 4.2.1 Batch-Synthese im Labor-Maßstab

Synthesen mit hohem Gehalt an ZnO-Nanopartikeln werden basierend auf der Vorgehensweise erhalten wie sie im Patent von Hempelmann et al.<sup>[2]</sup> beschrieben sind. In der vorlie-

genden Arbeit wird dabei das Lösungsmittel Methanol durch das toxikologisch weniger bedenkliche Ethanol ersetzt.

Für eine typische Synthese werden 20,5 g (150 mmol) Zinkchlorid in 142 g (180 mL) Ethanol gelöst sowie 12,0 g (300 mmol) Natriumhydroxid in 95 g (120 mL) Ethanol gelöst. Nach Aufklaren der Lösungen und Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt die Fällung durch rasche Zugabe der Zinkchlorid- zu der vorgelegten Natriumhydroxid-Lösung unter starkem Rühren. Die zunächst viskose, weiße Reaktionsmischung wird noch 1 h im abgeschlossenen Gefäß gerührt, wobei die Viskosität sukzessive wieder abnimmt.

Zur Gewinnung der Feststoffe wird für 10 min bei 4150 RCF zentrifugiert und der Überstand durch Dekantieren abgetrennt. Um eine Aggregation der Nanopartikel zu vermeiden wird stets darauf geachtet, dass der Bodensatz nicht vollständig austrocknet. Zur Abtrennung des Nebenprodukts NaCl wird der Bodensatz zweimal in 300 mL deionisiertem Wasser dispergiert, und es wird zentrifugiert und dekantiert. Um adsorbiertes Wasser zu entfernen, das zur Agglomeration der Nanopartikel führt, wird der Bodensatz zweimal in 300 mL Ethanol dispergiert, und es wird zentrifugiert und dekantiert. Schließlich wird der Bodensatz mittels Homogenisator (IKA T25 ULTRA-TURRAX® mit Dispergierwerkzeug S25N-18G) für 2 min bei 24000 rpm in 79 g (100 mL) Ethanol redispersiert. Als Produkt werden ca. 90 g einer weißen ethanolischen Dispersion mit ca. 13 wt% nano-ZnO erhalten.

## 4.2.2 Kontinuierliche Synthese im Labor-Maßstab

Nach der in Kapitel 6.1 optimierten Vorgehensweise, erfolgt die Synthese bei einer  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Stöchiometrie von 1,8 mittels Freistrahlkollisionsreaktor (FIJR, free impinging jet reactor) mit optimiertem Setup (120° Scheitelwinkel und 1,5 cm Freistrahlabstand) und pulsationsarmen Zahnradpumpen (MCP-Z Process von Ismatec mit Hastelloy-Pumpenkopf) bei einer Eduktflussrate von  $525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Für eine typische Synthese werden 22,55 g (165 mmol) Zinkchlorid in 118 g (150 mL) Ethanol gelöst sowie 12,0 g (300 mmol) Natriumhydroxid ebenfalls in 118 g (150 mL) Ethanol gelöst. Nach Aufklaren der Lösungen und Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgt die Fällung mittels FIJR, wobei beliebige Ansatzgrößen durchgeführt werden können. Die zunächst viskose, weiße Reaktionsmischung wird noch 1 h im abgeschlossenen Gefäß gerührt bzw. auf einem Schüttelbrett bei höchster Stufe geschüttelt, wobei die Viskosität sukzessive wieder abnimmt.

Die Aufarbeitung erfolgt wie im vorhergehenden Abschnitt 4.2.1 beschrieben. Als Produkt werden ca. 90 g einer weißen ethanolischen Dispersion mit ca. 13 wt% nano-ZnO erhalten.

### 4.2.3 Kontinuierliche Synthese im Technikum-Maßstab

Nach der in Kapitel 7.1 optimierten Vorgehensweise, erfolgt die Synthese wie im vorhergehenden Abschnitt 4.2.2 beschrieben mit dem Unterschied, dass die Reaktionsmischung in einem auf 10 °C thermostatisierten 20-L-Rührkessel gesammelt und nach Beendigung der Fällung noch 1 h gerührt wird.

Die Aufarbeitung wird analog zu den Synthesen im Labormaßstab durchgeführt, mit dem Unterschied, dass für die Zentrifugation eine explosionsgeschützte Durchflusszentrifuge (Z 41 G von Padberg) und für die Redispergierung eine Dissolverscheibe genutzt werden. Als Produkt wird eine weiße ethanolische Dispersion mit ca. 13 wt% nano-ZnO erhalten.

### 4.2.4 Synthese von monodispersen Nanopartikeln mit LiOH als Fällungsmittel

Synthesen mit hoher Monodispersität der ZnO-Nanopartikel werden basierend auf der Vorgehensweise von Spanhel und Anderson<sup>[53]</sup> sowie Dong et al.<sup>[64]</sup> erhalten. Dabei werden in der vorliegenden Arbeit die Konzentrationen der Eduktlösungen erhöht, außerdem wird auf eine Dehydratisierung des Lösungsmittels Ethanol und das Arbeiten unter trockener Atmosphäre verzichtet.

Für eine typische Synthese werden 4,39 g (20 mmol) Zinkacetat-Dihydrat in 158 g (200 mL) Ethanol bei 70 °C gelöst und dann auf 50 °C abgekühlt, wobei die Lösung klar bleibt. 1,16 g (28 mmol) Lithiumhydroxid-Monohydrat werden in 158 g (200 mL) Ethanol im Ultraschallbad gelöst. Die Fällung erfolgt durch langsame Zugabe der Lithiumhydroxid-Lösung mittels einer Peristaltikpumpe mit 5 mL/min zur Zinkacetat-Lösung unter starkem Rühren bei 50 °C. Die zunächst erhaltene trübe, weiße Reaktionsmischung wird noch 1 d bei 50 °C weiter gerührt, wobei sie sukzessive aufklart und sich bläulich färbt und schließlich farblos und klar wird.

Zur Gewinnung der Nanopartikel werden 400 mL Hexan zur Agglomeration zugegeben und es wird für 10 min bei 4150 RCF zentrifugiert und der Überstand durch Dekantieren abgetrennt. Um eine Aggregation der Nanopartikel zu vermeiden wird stets darauf geachtet, dass der Bodensatz nicht vollständig austrocknet. Zur weiteren Aufreinigung wird der Bodensatz in 25 mL Ethanol dispergiert, wobei wieder eine klare Dispersion erhalten wird. Durch Zugabe von 25 mL Hexan werden die Nanopartikel dann wieder ausgefällt, und es wird zentrifugiert und dekantiert. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt. Schließlich wird der Bodensatz mittels Homogenisator (IKA T25 ULTRA-TURRAX® mit Dispergierwerkzeug S25N-18G) für 2 min bei 24000 rpm in 10 g (13 mL) Ethanol redispergiert. Als Produkt werden ca. 11,5 g einer hellweißen ethanolischen Dispersion mit ca. 13 wt% nano-ZnO erhalten.

### 4.3 Oberflächenmodifizierung der ZnO-Nanopartikel

Die Oberflächenmodifizierung der Zinkoxidnanopartikel mit dem Mediator Benzoylameisensäure (BA) wird basierend auf der Vorgehensweise von Hempelmann et al.<sup>[2]</sup> durchgeführt.

Für eine typische Oberflächenmodifizierung im Labormaßstab und einem BA/Zn-Verhältnis von 0,21 werden 90 g der in Kapitel 4.2 erhaltenen ethanolischen Dispersion unter Rühren und unter Rückfluss auf 70 °C erhitzt. Dazu werden unter Lichtausschluss 4,65 g (31 mmol) Benzoylameisensäure, gelöst in 20 mL Ethanol, langsam mittels einer Peristaltikpumpe mit 5 mL/min zugegeben und anschließend noch 45 min bei 70 °C weiter gerührt.

Die Reaktionsmischung wird nach Abkühlung auf Raumtemperatur für 10 min bei 4150 RCF zentrifugiert und der Überstand durch Dekantieren abgetrennt. Zur Entfernung überschüssiger, nicht angebundener Benzoylameisensäure wird der Bodensatz zweimal in 100 mL Ethanol dispergiert, und es wird zentrifugiert und dekantiert. Als Produkt werden ca. 28 g einer weißen ethanolischen Paste mit ca. 40 wt% nano-ZnO/BA erhalten, die zur Vermeidung einer vorzeitigen photochemischen Reaktion unter Lichtausschluss aufbewahrt wird.

### 4.4 Formulierung der oberflächenmodifizierten ZnO-Nanopartikel

Die Formulierung der oberflächenfunktionalisierten ZnO-Nanopartikel ins Bindemittel BM1 wird basierend auf der Vorgehensweise von Hempelmann et al.<sup>[2]</sup> durchgeführt.

#### Oberflächenfunktionalisierte ZnO-Nanopartikel

Für eine Formulierung im Labormaßstab werden von der in Kapitel 4.3 erhaltenen ethanolischen Paste 1,25 g in 4,5 g Bindemittel mittels Homogenisator (IKA T10 ULTRA-TURRAX® mit Dispergierwerkzeug S10N-5G) für 10 min bei 24000 rpm dispergiert.

Das überschüssige Ethanol und eingetragene Luft werden durch Anlegen von Vakuum (20 mbar) für 24 h unter Lichtausschluss entfernt. Als Produkt werden ca. 5 g eines nahezu klaren Bindemittelsystems mit ca. 10 wt% nano-ZnO/BA erhalten.

#### Konventioneller Starter

Vom konventionellen Photoinitiator Irgacure® 651 werden 0,25 g in 4,75 g Bindemittel mittels Homogenisator (IKA T10 ULTRA-TURRAX® mit Dispergierwerkzeug S10N-5G) für 10 min bei 24000 rpm dispergiert.

Zur Entfernung eingetragener Luft wird für 24 h unter Lichtausschluss im Vakuum (20 mbar) gelagert. Als Produkt wird ein klares Bindemittelsystem mit 5 wt% Photoinitiator erhalten, was dem in der Industrie verwendeten üblichen Gehalt entspricht.

## 5 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN

### 5.1 Röntgendiffraktometrie

Die XRD-Messungen werden mit einem X`Pert Pro Diffraktometer von PANalytical mit einem 15-fach-Probenwechsler durchgeführt. Dazu werden Proben der Nanopartikel-Dispersionen bei Raumtemperatur im Vakuum bei 20 mbar getrocknet, anschließend gemörserst und das erhaltene Pulver wird in die Vertiefung der verwendeten Edelstahl-Probeträgerplan eingestrichen. Die Bestrahlung der Proben erfolgt mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 Å, einer Scangeschwindigkeit von 0,04 °/s bei einer Schrittgröße von 0,02 ° und mit Rotation des Probenträgers von 120 rpm, damit sich mögliche Textureffekte beim Einstreichen der Probe nicht auf das Messergebnis auswirken können, und die Statistik verbessert wird.

Die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme werden für die eindeutige Zuordnung der Reflexe mit den jeweiligen JCPDS-Referenzwerten verglichen. Abbildung 5.1 zeigt ein typisches Diffraktogramm einer Probe von Zinkoxid-Nanopartikeln, in dem die JCPDS-Referenzwerte ihrer Intensität entsprechend als unterschiedlich hohe senkrechte Linien dargestellt sind. Die gemessenen Reflexe können somit eindeutig der hexagonalen Wurtzit-Phase von Zinkoxid (JCPDS 36-1451) zugeordnet werden. Es sind keine Reflexe von Natriumchlorid (JCPDS 2-2546) erkennbar, die aufgrund der größeren Partikel im unteren Mikrometerbereich bereits in sehr geringen Konzentrationen intensive schmale Signale liefern (Abbildung 6.3). Zur Kristallitgrößenbestimmung wird an jeden Peak eine Lorentz-Funktion

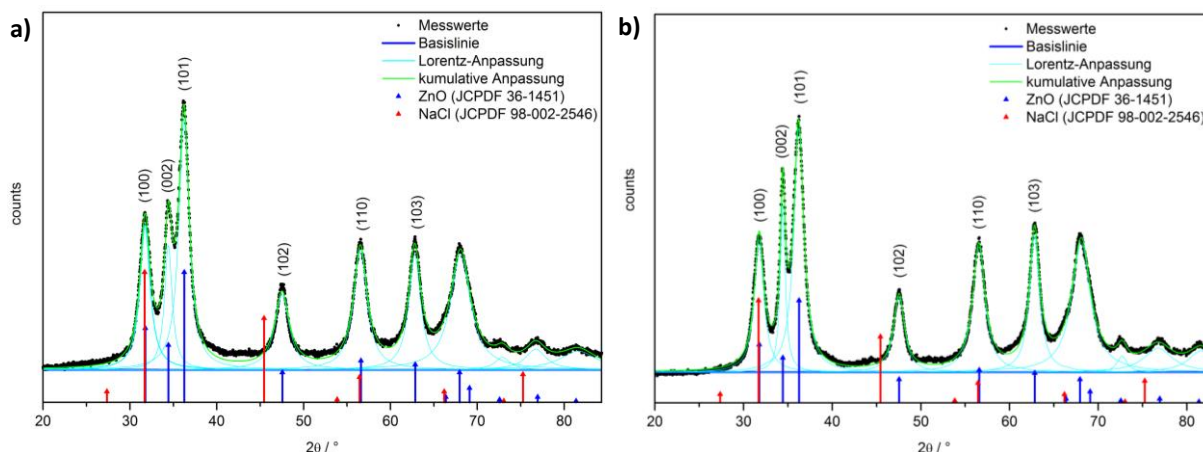
$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\omega}{4(x - x_c)^2 + \omega^2} \quad (5.1)$$

angepasst. Durch Summierung der einzelnen Lorentz-Anpassungen wird die kumulative Anpassungsfunktion erhalten, die sehr gut mit dem gemessenen Verlauf übereinstimmt (Abbildung 5.1). Neben der y-Verschiebung  $y_0$  und der Peakfläche  $A$  sind besonders das Peakzentrum  $x_c$  und die Peakhalbwertsbreite  $\omega$  interessant, da aus diesen die volumenge-mittelte Säulenlänge  $L_{XRD}$  der kohärent streuenden Netzebenen mit Hilfe der Scherrer-Gleichung<sup>[65]</sup> berechnet werden kann:

$$D_{XRD} = \frac{4}{3} L_{XRD} = \frac{4}{3} \frac{K\lambda}{\omega \cos(\theta)} \quad (5.2)$$

Dabei wird für die Scherrer-Konstante 1, für  $\lambda$  die Wellenlänge der Cu-K $\alpha$ -Strahlung und für den Streuwinkel  $\theta$  des betreffenden Bragg-Reflexes das Peakzentrum  $x_c$  eingesetzt. Unter der Annahme, in der Probe liegen nur sphärische Partikel vor, kann dann schließlich die mittlere Kristallitgröße  $D_{XRD}$  bestimmt werden.<sup>[66]</sup> Dazu werden die Werte des (110)-Reflexes benutzt, da dieser eine relativ hohe Intensität besitzt und nur wenig mit anderen Reflexen überlappt. Außerdem besitzt dieser Reflex keine Netzebenen in kristallographischer

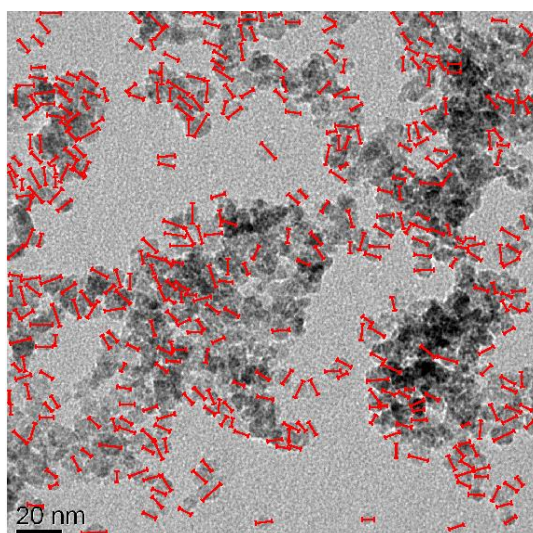
c-Richtung, in der es selektiv zu elongiertem Wachstum der Zinkoxidnanopartikel kommen kann.<sup>[56,67-69]</sup> Um dies zu überprüfen, wird zusätzlich die Stablänge als Säulenlänge aus dem (002)-Reflex bestimmt, der nur Netzebenen in c-Richtung aufweist.



**Abbildung 5.1:** Röntgendiffraktogramm einer Probe von **a)** Zinkoxid-Nanopartikeln bzw. **b)** Zinkoxid-Nanostäben, mit den JCPDS-Referenzwerten von ZnO bzw. NaCl (blaue bzw. rote senkrechte Pfeile), der Basislinie (dunkelblaue Gerade), der Lorentz-Anpassungen an die einzelnen Peaks (hellblaue Kurven) und der kumulativen Anpassung (grüne Kurve).

## 5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem JEM 2010 Mikroskop von Joel angefertigt. Dazu werden Proben der Nanopartikel-Dispersionen auf Kupfernetze, die mit Kohlenstoff beschichtet sind, aufgebracht und bei Raumtemperatur im Vakuum bei 20 mbar getrocknet.



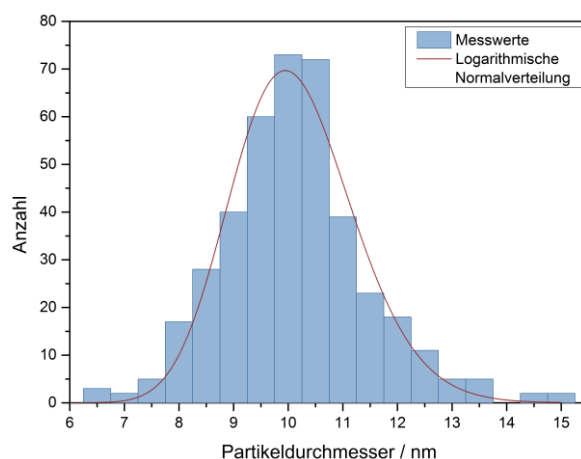
**Abbildung 5.2:** TEM-Aufnahme einer Probe von sphärischen Zinkoxid-Nanopartikeln mit Bestimmung der Durchmesser (rote Balken).

Mit dem bildgebenden Verfahren der Transmissionselektronenmikroskopie kann neben der genauen Untersuchung der Morphologie der Nanopartikel auch ihre Partikelgrößenverteilung (PSD,

particle size distribution) durch Auszählung ermittelt werden. Dazu wird für eine Probe von 400 Partikeln der Durchmesser bestimmt, indem zwei TEM-Aufnahmen mit einem Maßstab, wie er in Abbildung 5.2 gezeigt ist, ausgewertet werden. Mittels einer graphischen Benutzeroberfläche werden händisch die Partikeldurchmesser markiert, die dann von der Software größenabhängigen Klassen zugeordnet und gezählt werden, und aus dem erhaltenen diskreten Datensatz wird dann die mittlere Partikelgröße  $D_{TEM}$  und die zugehörige arithmetische Standardabweichung  $\sigma_g(PSD)$  bestimmt. Zusätzlich kann an die Auftragung der ausgezählten Partikelgrößenverteilung eine logarithmische Normalverteilung<sup>[70]</sup>

$$g(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D \ln \sigma_g}} \exp\left(-\frac{(\ln D - \ln \mu)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right) \quad (5.3)$$

mit dem Partikeldurchmesser  $D$ , dem Median  $\mu$  und der geometrischen Standardabweichung  $\sigma_g(PSD)$  angepasst werden (Abbildung 5.3).

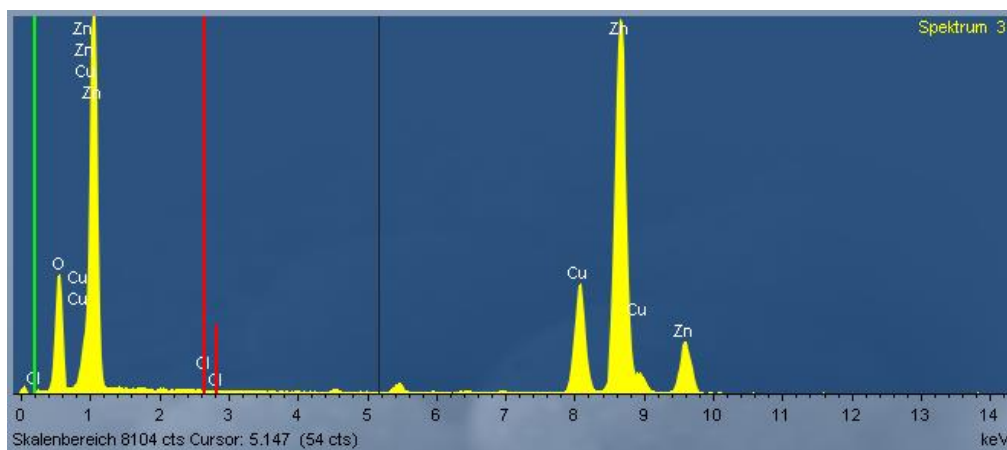


**Abbildung 5.3:** Auftragung der Partikeldurchmesser gegen die Anzahl der ausgemessenen Partikel aus Abbildung 5.2 (Säulen mit größenabhängigen Klassen von 0,5 nm) mit der entsprechenden Anpassung der logarithmischen Normalverteilung (Kurve).

### 5.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Der Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops (Kapitel 5.1) kann weiterhin dazu verwendet werden den Elementgehalt der Probe und damit den Chlor-Gehalt zu bestimmen, der vom Nebenprodukt NaCl stammt. Dazu wird die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung mit einem Link ISIS Detektor von Oxford Instruments detektiert und durch Datenbankabgleich den Röntgenlinien des entsprechenden Elements zugeordnet (Abbildung 5.4), wobei Kupfer- und Kohlenstoffsignale vom Probenträger herrühren. Durch Integration der K-Linien können dann die Signalintensitäten verglichen werden und so kann auf die relative Menge der vorhandenen Elemente geschlossen werden. Dabei wird die Summe von Zink und Chlor gleich 100 at% gesetzt.





**Abbildung 5.4:** EDX-Spektrum einer Probe von Zinkoxid-Nanopartikeln aus der quantitativ optimierten Synthese mit Elementzuordnung und den Referenzwerten für Chlor (grüne und rote senkrechte Linien).

## 5.4 Optische Emissionsspektrometrie (ICP-OES)

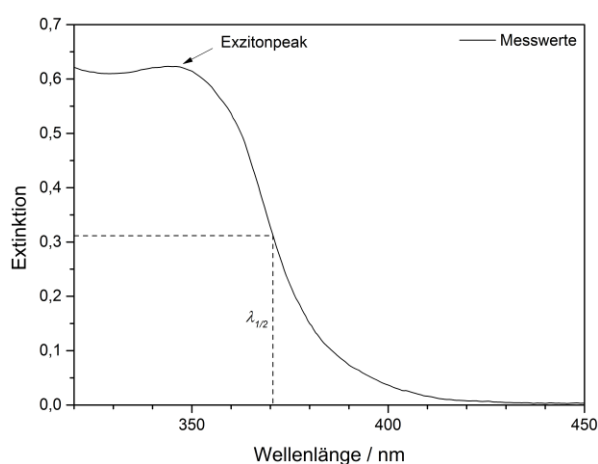
Die Messungen zur Bestimmung des Metallgehalts einer Nanopartikel-Probe wurden an einem ICP-OES 720-ES von Varian mit horizontaler Fackelgeometrie durchgeführt. Dazu wird ein definierter Teil (ca. 1 g) der pulverförmigen Probe in 12 mL konzentrierter Salpetersäure gelöst und anschließend im Verhältnis 1 : 2500 mit 1 %iger Salpetersäure verdünnt. Sowohl den Proben als auch dem Kalibrierstandard wurden 10 ppm Nickel als interner Standard zugesetzt. Da die Intensität der Emissionsstrahlung von der Konzentration des Elementes in der Probe abhängt, kann nach vorheriger Kalibration eine quantitative Analyse durchgeführt werden. Die Metallgehalte wurden durch Mittelung der Werte für die einzelnen Emissionslinien sowie Mittelung von 3 Einzelmessungen erhalten.

## 5.5 UV/Vis-Spektroskopie

Bei pulverförmigen Proben kommt eine Ulbricht-Kugel von Ocean Optics zum Einsatz, die über Lichtleiter an ein USB Multispec Spektrometer von Tec5 angekoppelt wird. Für die Messung werden die Proben zur Erniedrigung der Extinktion mit Bariumsulfat-Pulver vermischt und dann in die Vertiefung des Probeträgers plan eingestrichen. Eine Messung mit reinem Bariumsulfat-Pulver dient der Untergrundkorrektur.

Nach Meulenkamp<sup>[8]</sup> wird die mittlere minimale Anregungswellenlänge  $\lambda_{1/2}$  aus dem Wendepunkt des Absorptionsanstiegs erhalten, an dem die Hälfte der Absorption des Exzitonpeaks erreicht wird (Abbildung 5.5). Nach dem in Kapitel 3.1 beschriebenen Prinzip der effektiven Massennäherung (Gleichung (3.2)) kann daraus dann mit Hilfe der entsprechenden Materialkonstanten (Tabelle 12.1) der mittlere Partikeldurchmesser  $D_{UV/Vis}$  berechnet werden. Da Benzoylameisensäure im Bandkantenbereich der nano-ZnO-Partikel noch nicht absorbiert

(Abbildung 5.6), kann so auch die Größe von oberflächenmodifizierten nano-ZnO/BA-Partikeln bestimmt werden.



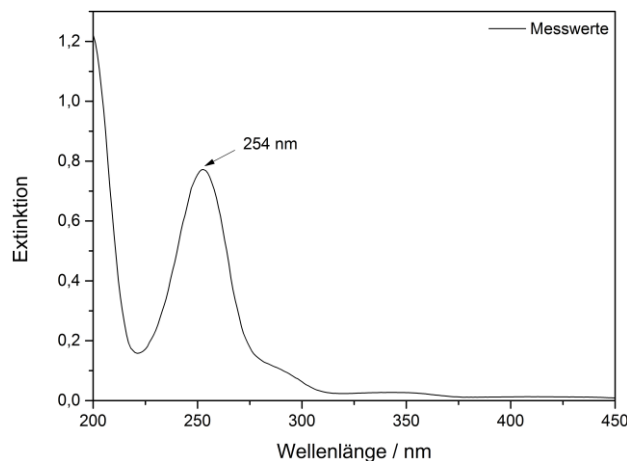
**Abbildung 5.5:** UV/Vis-Spektrum von Zinkoxid-Nanopartikeln (nano-ZnO) aus der quantitativ optimierten Synthese mit Bestimmung der Halbleiterbandkantenenergie  $E_g$  aus der mittleren minimalen Anregungswellenlänge  $\lambda_{1/2}$  am Wendepunkt des Absorptionsanstiegs, der der halben Absorption des Exzitonpeaks entspricht.

Für flüssige Proben wird ein Cary 50 Bio UV/Vis-Spektrometer von Varian eingesetzt. Dazu werden die bei Bedarf entsprechend verdünnten Lösungen in einer Quarzglasküvette vermessen und die Untergrundkorrektur erfolgt durch Subtraktion des Spektrums des reinen Lösungsmittels.

Zur qualitativen Beurteilung der Aufreinigung nach der Oberflächenmodifizierung der Nanopartikel (Kapitel 4.3) wird der Gehalt des überschüssigen Oberflächenmodifikators Benzoylameisensäure im Zentrifugat bestimmt. Zur quantitativen Bestimmung der Modifizierung werden die nano-ZnO/BA-Partikel in Salzsäure aufgelöst und dann der BA-Gehalt in der Lösung bestimmt. Dazu wird zunächst über einen definierten Konzentrationsbereich eine Kalibriergerade aus dem Absorptionsmaximum bei 254 nm erstellt (Abbildung 5.6). Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes

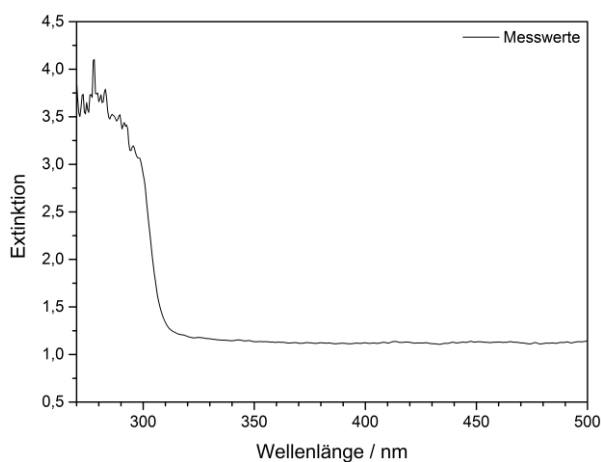
$$E_{\lambda} = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d, \quad (5.4)$$

das bei ausreichend niedriger Konzentration  $c$  der untersuchten Substanz und bei Verwendung monochromatischen Lichts gilt, kann dann die unbekannte Konzentration in der Reaktionsmischung bestimmt werden.<sup>[71]</sup> Dabei ist  $E$  die Extinktion,  $I_0$  die Intensität des eingestrahnten Lichts,  $I$  die Intensität des austretenden Lichts,  $\varepsilon_{\lambda}$  der stoffspezifische Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $c$  die Konzentration und  $d$  der innere Küvettendurchmesser.



**Abbildung 5.6:** UV/Vis-Spektrum einer entsprechend verdünnten Lösung von Benzoylameisensäure (BA) mit dem Absorptionsmaximum bei 254 nm, das zur quantitativen Bestimmung im linearen Bereich des Lambert-Beerschen Gesetzes genutzt wird.

Zur Beurteilung des Dispergiererfolges bei der Formulierung der modifizierten nano-ZnO/BA-Partikel in das Bindemittelsystem BM1 werden die aufgearbeiteten Formulierungen (Kapitel 4.4) in einer Quarzglasflachküvette vermessen und die Untergrundkorrektur erfolgt durch Subtraktion des Spektrums des reinen Bindemittels (Abbildung 5.7).



**Abbildung 5.7:** UV/Vis-Spektrum des reinen Bindemittelsystems BM1 mit einer Bandkante bei etwa 305 nm.

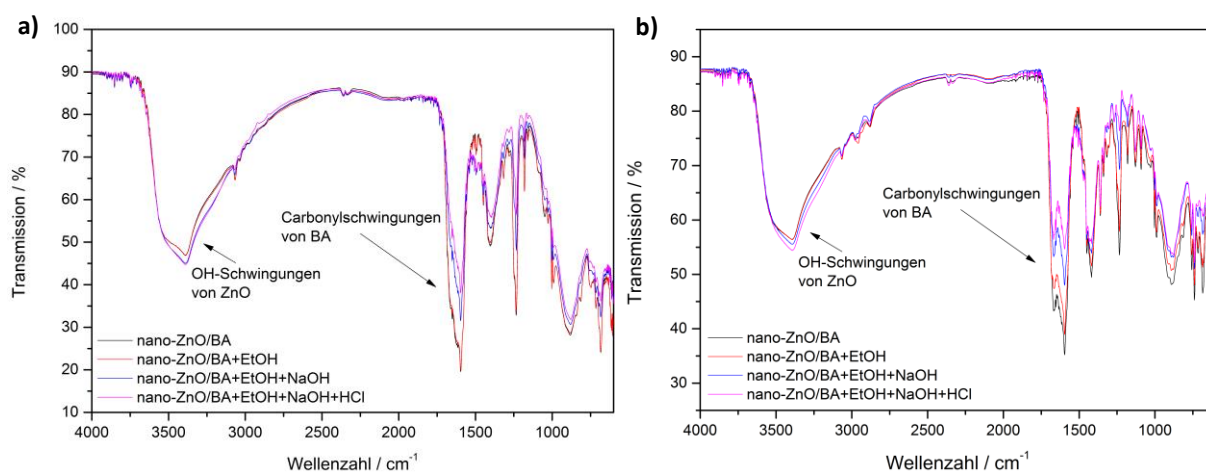
Durch Vergleich der Transmission

$$\%T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (5.5)$$

im sichtbaren Spektralbereich bei 450 nm kann dann die Transparenz der Formulierung bestimmt werden, da in diesem Bereich weder nano-ZnO noch BA oder BM1 absorbieren und die Transmission hauptsächlich durch Streuung an Agglomeraten verringert wird.

## 5.6 HATR-Infrarotspektroskopie

Zur qualitativen Charakterisierung der Anbindung des Oberflächenmodifikators an die Nanopartikel wurde ein Frontier FT-IR-Spektrometer von Perkin Elmer mit einem HATR-Probensträger (horizontal attenuated total reflectance) aus Zinkselenid eingesetzt. Proben- und Untergrundmessung erfolgen in trockener Stickstoffatmosphäre und der Messbereich reicht von  $3500$  bis  $660\text{ cm}^{-1}$ , kleinere Wellenzahlen sind aufgrund der Absorption des Zinkselenids nicht möglich. Dazu werden die Zinkoxid-Nanopartikel-Dispersionen direkt auf den Probensträger getropft und im Stickstoffgasstrom getrocknet. Um die Beständigkeit der Modifikatoranbindung auf die Partikeloberfläche zu untersuchen, wird die eingetrocknete Probe nach der Messung mit Ethanol gespült, getrocknet und erneut vermessen. Auf die gleiche Weise wird jeweils mit  $5\text{ mM}$  wässriger Natriumhydroxid- und mit  $5\text{ mM}$  wässriger Salzsäurelösung verfahren.



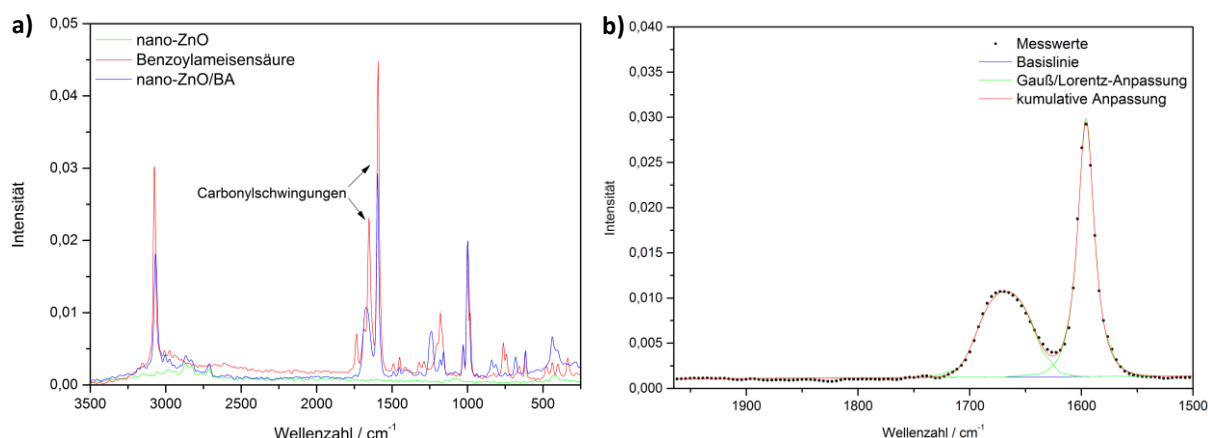
**Abbildung 5.8:** HATR-Infrarotspektren **a)** einer nano-ZnO/BA-Dispersion mit stabil adsorbiertem OFM sowie **b)** einer nano-ZnO/BA-Dispersion mit desorbierbarem OFM, vor (schwarz) und nach dem Spülen mit Ethanol (rot),  $5\text{ mM}$  NaOH (blau) und  $5\text{ mM}$  HCl (violett).

Durch Vergleich mit der jeweiligen Reinsubstanz und Literaturwerten<sup>[72,73]</sup> können die gemessenen Schwingungsbanden der Carboxylgruppe des Oberflächenmodifikators bzw. den Hydroxylgruppen der Nanopartikeloberfläche zugeordnet werden und durch Vergleich der Signalintensitäten kann dann jeweils auf die relative Menge geschlossen werden. Ist der Oberflächenmodifikator stabil angebunden, ergibt sich erst beim Spülen mit Lauge oder Säure eine Abnahme der Carbonylschwingungsbande ( $\text{C}=\text{O}$ ) der Benzoylameisensäure bei etwa  $1600\text{ cm}^{-1}$  und eine Zunahme der Hydroxylschwingungsbande ( $\text{O}-\text{H}$ ) der Zinkoxidoberfläche bei etwa  $3300\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 5.8 a). Bei desorbierbarem Oberflächenmodifikator ist dies hingegen schon beim Spülen mit Ethanol zu beobachten (Abbildung 5.8 b).

## 5.7 Ramanspektroskopie

Zur quantitativen Charakterisierung der Anbindung des Oberflächenmodifikators an die Nanopartikel wurden Raman-Spektren mit einem Multiramsystem Nummer 4 von Bruker Optics mit einem Nd:YAG-Anregungslaser (1064 nm, 1 W, 0,1 bis 1 mm Strahldurchmesser) und Germanium-Detektor aufgenommen. Dazu werden Proben der Nanopartikel-Dispersionen bei Raumtemperatur im Vakuum bei 20 mbar getrocknet und das erhaltene Pulver wird anschließend in die Vertiefung der verwendeten Probeträger plan eingestrichen. Durch Vergleich mit der jeweiligen Reinsubstanz und Literaturwerten<sup>[73]</sup> können die gemessenen Schwingungsbanden dem Oberflächenmodifikator Benzoylameisensäure bzw. dem ZnO-Nanopartikelmaterial zugeordnet werden. Da bei der verwendeten Probenpräparation immer die gleiche Probenmenge bestrahlt wird, können verschiedene Proben auch miteinander verglichen werden.

In Abbildung 5.9 a ist jeweils ein Raman-Spektrum von nano-ZnO-Partikeln, dem Oberflächenmodifikator Benzoylameisensäure und den oberflächenmodifizierten nano-ZnO/BA-Partikeln dargestellt. Daraus können die beiden markierten Peaks im Spektrum eindeutig den Carbonyl-Schwingungen (C=O) des angebondenen Modifikators zugeschrieben werden und zur Bestimmung des Modifizierungsgrades genutzt werden.



**Abbildung 5.9:** Raman-Pulver-Spektren von **a)** nano-ZnO (grün), Benzoylameisensäure (rot) und nano-ZnO/BA (blau) sowie **b)** der Carbonyl-Schwingungsbanden von nano-ZnO/BA mit der Basislinie (blaue Gerade), der Gauß/Lorentz-Anpassungen an die einzelnen Peaks (grüne Kurven) und der kumulativen Anpassung (rote Kurve).

Dafür werden die beiden Carbonyl-Schwingungsbanden mit der gemischten Gauß/Lorentz-Funktion

$$y = y_0 + \frac{A}{1 + \frac{\exp\left(\frac{0,5(1-s)(x-x_c)^2}{\omega^2}\right) s(x-x_c)^2}{\omega^2}} \quad (5.6)$$

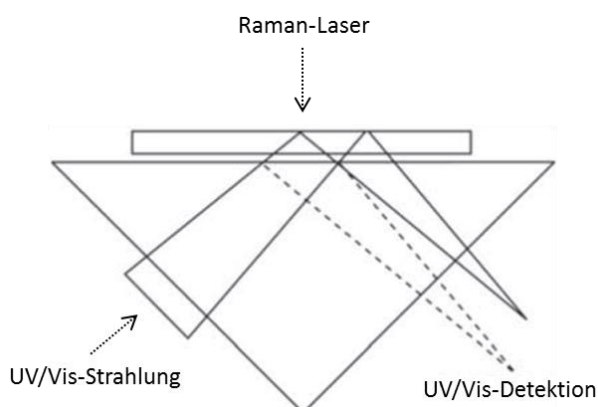
angepasst (Abbildung 5.9 b). Diese liefert neben der  $y$ -Verschiebung  $y_0$ , der Halbwertsbreite  $\omega$ , dem Peakzentrum  $x_c$  und dem Formfaktor  $s$  auch die Fläche  $A$  der beiden Peaks. Bei einem Formfaktor von 1 wird die reine Lorentz-Funktion erhalten, und bei Werten zwischen 1 und 0 nimmt der Gauß-Anteil der Funktion immer weiter zu. Die Summe der beiden Peakflächen dient dann dazu, Modifizierungsgrade verschiedener nano-ZnO/BA-Partikel-Proben miteinander zu vergleichen. So können Modifizierungsgrade von nano-ZnO/BA-Pulvern mit gleicher Partikelgröße direkt zueinander ins Verhältnis gesetzt werden und als normalisierte Modifizierungsgrade  $\beta_{norm.}$  mit Werten zwischen 0 und 1 angegeben werden. Durch quantitative Bestimmung des Modifizierungsgrades einer dieser Proben mittels UV/Vis-Spektroskopie (Kap. 5.5) und entsprechender Kalibrierung der Peakflächen der übrigen Proben können darüber hinaus auch absolute Werte ermittelt werden.

## 5.8 In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Kinetik der Aushärtung einer nach Kapitel 4.4 hergestellten Bindemittelformulierung dient ein kombinierter Raman-UV/Vis-Messaufbau<sup>[1]</sup>. Dazu wird das USB Multispec UV/Vis-Spektrometer von Tec5 über Lichtleiter an einen eigens konstruierten Probenhalter angekoppelt, der im Probenraum des Ramanspektrometers Multiramssystem Nummer 4 von Bruker Optics fixiert ist. In den Probenhalter ist ein 90°-Quarzglasprisma eingelassen, auf dessen Hypotenusenfläche die Formulierung aufgebracht wird. Darauf wird ein 50  $\mu\text{m}$  dicker Abstandhalter und eine Quarzglasscheibe gepresst und verschraubt, so dass reproduzierbar eine definierte Schichtdicke  $d$  der Probe erhalten wird, die nach der Messung zur Kontrolle mittels Präzisionsmessuhr bestimmt wird. Wie in Abbildung 5.10 schematisch dargestellt, wird frontal zur Quarzglasscheibe mit dem Raman-Anregungslaser bestrahlt, wobei das Raman-Streulicht der Probe in Reflexion von der Optik des Ramanspektrometers eingesammelt wird. Von der anderen Seite wird im 45°-Winkel zur Probe die Strahlung der Xenon-Blitzlichtlampe des UV/Vis-Spektrometers in die linke Kathetenfläche des Prismas eingeleitet (66,6 Hz, 8  $\mu\text{s}$  Bestrahlung pro Blitz, 350 mJ pro Blitz). Durch Einsatz einer Lochblende wird ausschließlich die an der Grenzfläche von Prisma und Probe reflektierte Strahlung nach dem Austritt aus der rechten Kathetenfläche zum UV/Vis-Detektor abgeleitet.

Bei der automatisierten Härtungsmessung erfolgen nun insgesamt 59 UV/Vis-Bestrahlungen, wobei eine Bestrahlung aus dreimal 200 Blitzen besteht und 3 UV/Vis-Spektren der zurückreflektierten Strahlung liefert. Vor der ersten sowie nach jeder dieser UV/Vis-Bestrahlungen werden jeweils drei Ramanspektren von der Probe aufgenommen, die zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses gemittelt werden. Eine Härtungsmessung nimmt so 80 min in Anspruch und liefert 177 UV/Vis-Spektren sowie 60 gemittelte Ramanspektren, aus denen der zeitliche Verlauf der Polymerisation für vergleichende Messungen mit der Anzahl der UV/Vis-Blitze beschrieben werden kann. So kann während der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung auf zweierlei Weise die Aushärtekinetik der Probe verfolgt werden. Einmal durch Beobachtung der abnehmenden Intensität der Acrylat-Doppelbindungsschwingungsbande

des Bindemittels in den Ramanspektren, und zusätzlich durch die zunehmende Intensität der reflektierten UV/Vis-Strahlung aufgrund des ansteigenden Brechungsindexunterschieds zwischen härtendem Bindemittel und Quarzglasprisma.<sup>[74]</sup> Somit kann neben der Untersuchung der Tiefenhärtung mit der Raman-Messung auch die Flächenhärtung der Probe mit der UV/Vis-Messung analysiert werden.



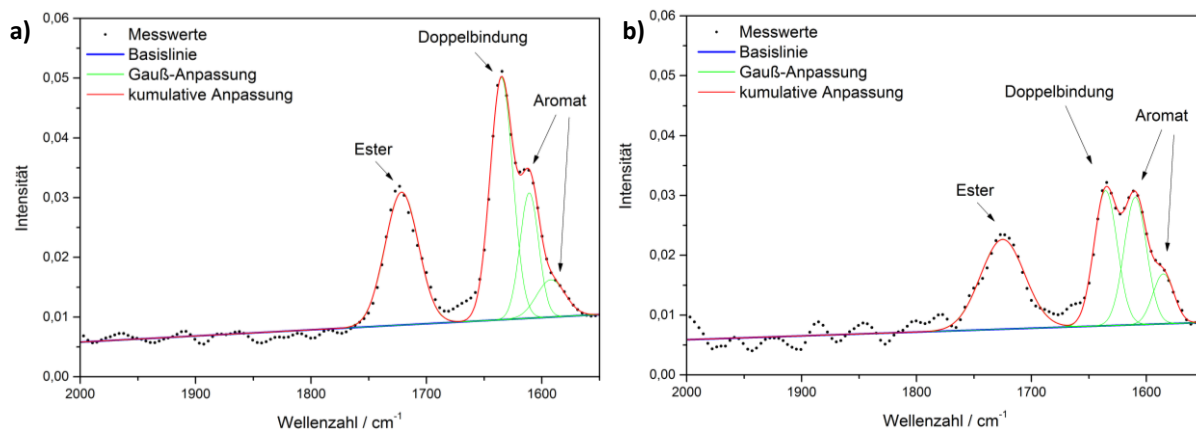
**Abbildung 5.10:** Schematische Darstellung<sup>[14]</sup> der Funktionsweise des Probenhalters für die In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie mit dem Strahlengang des Raman-Anregungslasers senkrecht zur Quarzglasplatte und dem Strahlengang der UV/Vis-Strahlung durch das Quarzglasprisma und der Detektion der an der Grenzfläche von Prisma und Probe reflektierten UV/Vis-Strahlung (gestrichelte Linien).

Aus dem ersten und dem letzten Ramanspektrum kann zunächst der Aushärtegrad  $\alpha$  der Probe bestimmt werden. Dazu wird die Abnahme der Peakfläche der Doppelbindungs-schwingungsbande des Bindemittelacrylats bei ca.  $1635 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt, die mit zwei Aromatenschwingungen des Bindemittels bei ca.  $1610 \text{ cm}^{-1}$  und  $1590 \text{ cm}^{-1}$  überlappt. Die Anpassung an die Messdaten erfolgt zwischen  $2000 \text{ cm}^{-1}$  und  $1550 \text{ cm}^{-1}$  mit Hilfe der Gauß-Funktion

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega\sqrt{\pi/2}} \exp\left(-2\left(\frac{x-x_c}{\omega}\right)^2\right), \quad (5.7)$$

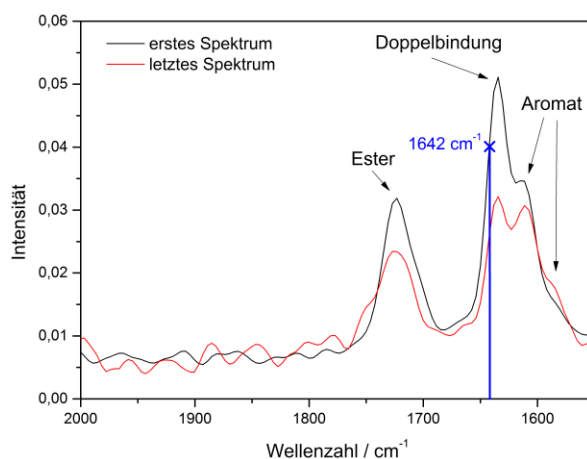
mit  $y_0$  als y-Verschiebung,  $A$  als Peak-Fläche,  $\omega$  als Halbwertsbreite und  $x_c$  als Peakzentrum (Abbildung 5.11). Die Doppelbindungspeakfläche wird jeweils auf die Summe dieser beiden Aromatenpeakflächen normiert. Dadurch wird der Fehler durch Basislinienschwankungen und die sich durch die Dynamik der Polymerisation verändernde beobachtete Bindemittelmenge eliminiert. Schließlich wird der Aushärtegrad  $\alpha$  als prozentuale Abnahme der normierten Doppelbindungspeakfläche  $A_{norm}$  berechnet und kann als Maß für die Tiefenaushärtung verwendet werden:

$$\alpha = \frac{A_{norm}(\text{vor UV-Bestrahlung}) - A_{norm}(\text{nach UV-Bestrahlung})}{A_{norm}(\text{vor UV-Bestrahlung})}. \quad (5.8)$$



**Abbildung 5.11:** Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum **a)** vor der ersten und **b)** nach der letzten UV/Vis-Bestrahlung während der In-situ-Raman-UV/Vis-Härtungsmessung mit der Basislinie (blaue Gerade), den Gauß-Anpassungen an die einzelnen Peaks (grüne Kurven) und der kumulativen Anpassung (rote Kurve).

Für die Analyse der Polymerisationskinetik wird die Intensität der Acrylatdoppelbindungsbande aus den 60 gemittelten Ramanspektren gegen die Anzahl der UV/Vis-Blitze aufgetragen. Dazu wird, wie in Abbildung 5.12 dargestellt, bei jedem Ramanspektrum die Intensität bei der Wellenzahl  $1642 \text{ cm}^{-1}$  ausgelesen. Diese Wellenzahl wird deshalb gewählt, weil sie von den benachbarten Aromatenbanden ungestört ist, und weil sie gegenüber messbedingten Schwankungen nicht so empfindlich ist wie die Doppelbindungspeakspitze.



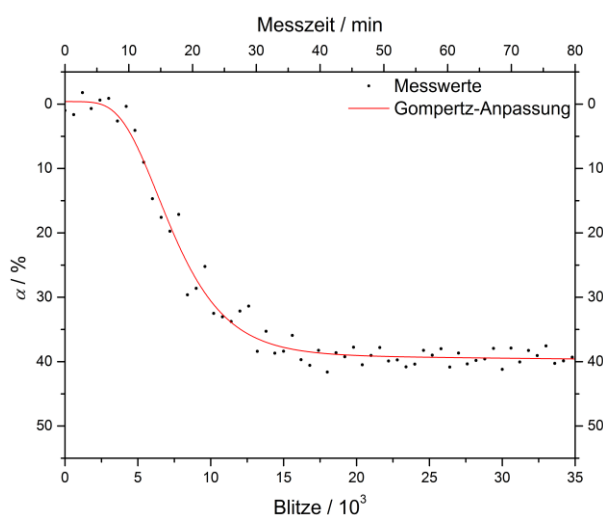
**Abbildung 5.12:** Bestimmung der Intensität der Acrylatdoppelbindungsbande bei  $1642 \text{ cm}^{-1}$  (senkrechte blaue Linie) aus den Raman-Spektren der In-situ-Raman-UV-Vis-Härtungsmessung.

An den so erhaltenen Intensitätsverlauf (Abbildung 5.13) kann nach Schmitt et. al.<sup>[17]</sup> eine Gompertz-Funktion angepasst werden, die in der vorliegenden Arbeit noch um einen Geradenterm erweitert wurde, der es ermöglicht den linear abfallenden Bereich der Nachhärtung im Anschluss an die eigentliche Polymerisationsreaktion zu beschreiben:

$$f(t) = c - (a + bt) \exp(-\exp(-k(t - t_s))) \quad (5.9)$$



Für die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und der Verschiebungszeit  $t_s$  am Wendepunkt der Kurve, bei der die maximale Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird, wird dann neben dem Anfangswert  $c$  und der Zeit  $t$  zusätzlich die Ordinatenverschiebung  $a$  und die Steigung  $b$  zur Parameterinitialisierung der Anpassung benötigt.



**Abbildung 5.13:** Intensitätsverlauf des Acrylatdoppelbindungspeaks bei der Wellenzahl  $1642 \text{ cm}^{-1}$  mit der Anzahl der UV-Vis-Blitze bzw. der Messzeit und der Gompertz-Anpassung (rote Kurve).

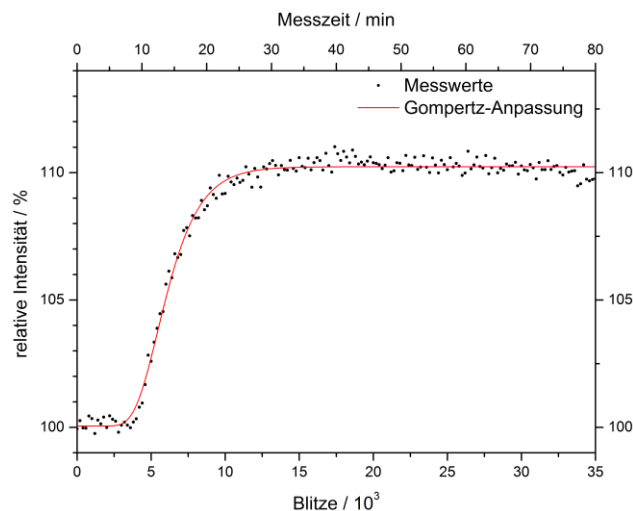
Da die Steigung der Geraden stets klein und bei den einzelnen Proben auch sehr ähnlich ist, kann der Geradenterm bei der Bestimmung der beiden Kurvenkrümmungsmaxima vernachlässigt werden. So ergibt sich für die Inhibitionszeit  $t_i$ , in der keine merkliche Polymerisation stattfindet bis die Inhibitoren verbraucht sind

$$t_i = \frac{kt_s - \ln\left(\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{5}\right)}{k} \quad (5.10)$$

und für die Endzeit  $t_f$ , ab der die Reaktion langsam zum Erliegen kommt

$$t_f = 2 \frac{kt_s - \ln\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{5}\right)}{k} - t_i \quad (5.11)$$

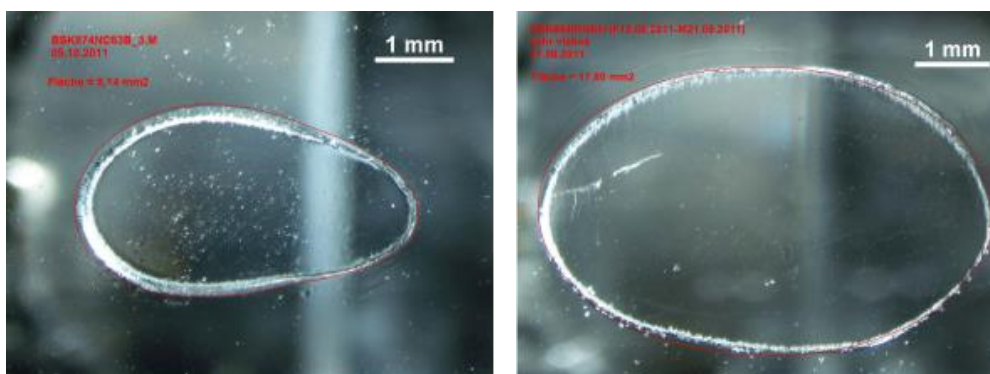
Für die Auswertung der 177 UV/Vis-Spektren wird die Intensität, die bei einer Wellenlänge von 300 nm detektiert worden ist, gegen die Anzahl der Blitze aufgetragen (Abbildung 5.14). Diese Wellenlänge wird gewählt, da die Blitzlichtlampe dort ein lokales Intensitätsmaximum aufweist und das Bindemittel unterhalb von 305 nm absorbiert. So kann möglichst viel Strahlung detektiert werden, die überwiegend von der Reflexion aufgrund des Brechungsunterschieds zwischen Quarzglasprisma und gehärtetem Bindemittel stammt und nicht zusätzlich durch Streuung in der Bindemittelformulierung verursacht wird. Da hier die Werte ansteigen anstatt abzufallen, wird für die Anpassung an den Intensitätsverlauf die Umkehrfunktion der modifizierten Gompertz-Funktion (Gleichung (5.9)) verwendet.



**Abbildung 5.14:** Intensitätsverlauf der rückreflektierten UV/Vis-Strahlung bei der Wellenlänge 300 nm mit der Anzahl der UV/Vis-Blitze bzw. der Messzeit und der Gompertz-Anpassung (rote Kurve).

## 5.9 Lichtmikroskopie

Der nach der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung (Kapitel 5.8) erhaltene ausgehärtete Bindemittelfilm wird nachfolgend mittels Lichtmikroskopie untersucht. Dazu wird die überschüssige nicht ausgehärtete Formulierung mit Ethanol vom Probenträger entfernt, der dann direkt mit dem Mikroskop untersucht wird. Bedingt durch das gaußförmige Intensitätsprofil der Xenon-Blitzlichtlampe und den Strahlengang der UV/Vis-Strahlung mit mehrfacher Reflexion (Abbildung 5.10), durch den zwei Haupthärtungszentren erzeugt werden, wird stets eine ovale Aushärtungsfläche A erhalten (Abbildung 5.15).



**Abbildung 5.15:** Lichtmikroskopische Aufnahme der Aushärtungsfläche einer Formulierung von BM1 mit **a)** 10 wt% nano-ZnO/BA ( $8,1 \text{ mm}^2$ ) und **b)** 5 wt% Irgacure® 651 ( $17,8 \text{ mm}^2$ ) auf dem Quarzglasprisma des Probenträgers nach der In-situ-Raman-UV-Vis-Härtungsmessung.

Mit Hilfe der Software NIS-Elements D wird diese Fläche dann vermessen. Da reaktivere Bindemittelsysteme, aufgrund des Intensitätsabfalls in der Randzone, einen größeren Bereich härten und unreaktivere einen kleineren, kann die erhaltene Fläche ebenfalls als Maß für die Flächenaushärtung verwendet werden.<sup>[1]</sup>

## 5.10 UV-Labortrockner

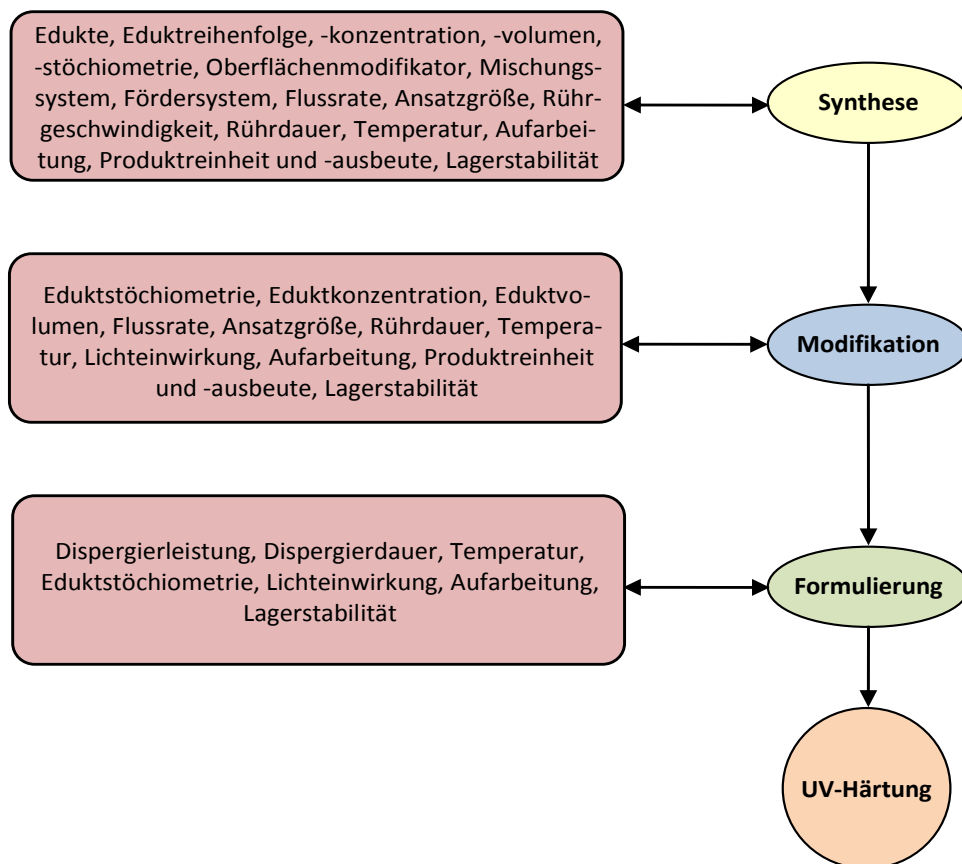
Für praxisnahe Aushärtungen von Probedrucken wird eine Minicure-Laboranlage Modell M-25-1-TR-SLC von IST METZ mit einer maximalen Leistung der Quecksilberdampfampe von 200 W/cm und einer maximalen Durchlaufgeschwindigkeit von 100 m/min verwendet.

Die in Kapitel 4.4 hergestellte Bindemittelformulierung wird zur besseren Verarbeitbarkeit zunächst 1 : 1 (m/m) mit Ethanol verdünnt und mittels Homogenisator (IKA T10 ULTRA-TURRAX® mit Dispergierwerkzeug S10N-5G) für 2 min bei 24000 rpm dispergiert. Mit einer 12- $\mu$ m-Spiralrakerl wird dann ein Film der verdünnten Formulierung auf eine Glasplatte (10 x 20 cm) aufgebracht, und anschließend wird das überschüssige Ethanol und eingetragene Luft durch Anlegen von Vakuum bei 20 mbar für 24 h unter Lichtausschluss entfernt, so dass eine Schichtdicke von etwa 6  $\mu$ m erhalten wird, wie sie auch in der Industrie für Messungen dieser Art üblich ist. Schließlich wird dieser „Probedruck“ mit 60 m/min bei einer Lampenleistung von 100 W/cm durch die Minicure-Laboranlage befördert.

Die Bestimmung der Dicke  $d$  der ausgehärteten Schicht erfolgt mittels Präzisionsmessuhr als Mittelwert aus 9 gleichmäßig über die Fläche der Schicht verteilten Messpunkten. Zur Analyse der Aushärtung wird eine konventionelle in der Industrie etablierte Prüfmethode angewendet, wobei nach jedem Durchlauf durch die Härungsanlage per Fingerabdruck überprüft wird, ob das System ausgehärtet ist. Die Anzahl der Durchläufe bis zur vollständigen Aushärtung dient dann als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation.

## 6 OPTIMIERUNG VON SYNTHESE UND VERARBEITUNG DER ZNO-NANOPARTIKEL

Die Ziele der Optimierungsmaßnahmen sind eine Verbesserung der Produktperformance bezüglich der UV-Härtung der Formulierung durch die oberflächenmodifizierten Zinkoxidnanopartikel sowie eine Steigerung der Effizienz und Reproduzierbarkeit der Herstellungsprozesse mit der Perspektive eines unkomplizierten Upscalings für eine Produktion mit hohem Durchsatz. Die dazu untersuchten Einflussfaktoren sind in Abbildung 6.1 als Fließschema des Herstellungsprozesses zusammengestellt.



**Abbildung 6.1:** Fließschema der untersuchten Einflussfaktoren für die Optimierung der im Patent von Hempelmann et al.<sup>[2]</sup> beschriebenen Synthese und Verarbeitung der ZnO-Nanopartikel.

Zur systematischen Untersuchung werden zahlreiche Versuchsreihen unter Variation der Parameter durchgeführt, von denen eine signifikante Korrelation zu den Einflussfaktoren vermutet wird. Liegt bei einer Versuchsreihe ein offensichtlicher Ausreißer mit einer Abweichung vom Mittelwert  $> 3\sigma$  vor, wird der betreffende Einzelversuch wiederholt (Drei-Sigma-Regel). Zunächst wird die Synthese der ZnO-Nanopartikel (Kapitel 6.1) untersucht, gefolgt von der Oberflächenmodifizierung (Kapitel 6.2) und der Formulierung (Kapitel 6.3). Schließlich werden die UV-Härtungseigenschaften der optimierten Systeme geprüft und zu den Optimierungsmaßnahmen in Beziehung gesetzt (Kapitel 6.4).

## 6.1 Synthese der ZnO-Nanopartikel

Wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben hat die Größe der Zinkoxidnanopartikel einen maßgeblichen Einfluss auf die UV-Härtungsgeschwindigkeit und den Aushärtungsgrad. Die Optimierung der Synthese der ZnO-Nanopartikel zielt daher im Wesentlichen auf eine Verkleinerung der mittleren Partikelgröße sowie eine Verschmälerung der Partikelgrößenverteilung, um Ostwald-Reifung zu vermeiden, durch welche die Partikelgröße wieder anwachsen würde. Zugunsten einer einfacheren Handhabung wird das ursprünglich verwendete Lösungsmittel Methanol durch das toxikologisch weniger bedenkliche Ethanol ersetzt.

### 6.1.1 Aufarbeitung

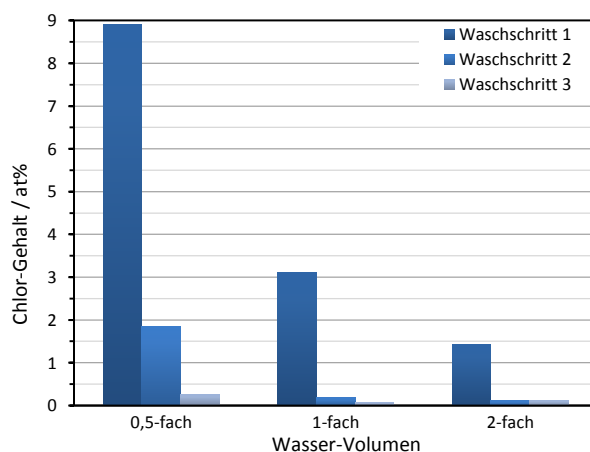
Um die Vergleichbarkeit der Partikelgrößen der aus den verschiedenen Synthesen erhaltenen Zinkoxidnanopartikel zu gewährleisten, wird als erstes die Aufarbeitung optimiert hinsichtlich Reinheit, Lagerstabilität, Ausbeute und Reproduzierbarkeit der Syntheseprodukte.

Bei der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup> wird zur Aufreinigung die Tatsache ausgenutzt, dass sich das Reaktionsgemisch bei Zentrifugation in 3 Schichten separiert. Die Partikel des Nebenprodukts Natriumchlorid mit Größen im unteren Mikrometer-Bereich werden aufgrund der schlechten Dispergierbarkeit zuerst am Boden des Zentrifugiergefäßes abgeschieden. Darauf sedimentieren dann die besser dispergierten Zinkoxidnanopartikel und darüber steht das Lösungsmittel Methanol. Nach Dekantieren des Lösungsmittels, werden die Zinkoxidnanopartikel dann mechanisch abgetrennt, es wird noch zweimal mit Methanol oder Ethanol gewaschen und schließlich wird in Ethanol mit dem  $\frac{1}{3}$ -fachen Volumen der Reaktionsmischung redispersiert. Durch die wesentlich höhere Dichte von Zinkoxid mit einer Bulk-Dichte<sup>[75]</sup> von  $5,61 \text{ g/cm}^3$  gegenüber Natriumchlorid mit einer Bulk-Dichte<sup>[75]</sup> von  $2,16 \text{ g/cm}^3$  wird jedoch keine definierte Grenze zwischen den beiden Partikel-Schichten ausgebildet. Diese Methode führt also entweder zu einer unvollständigen Abtrennung des Nebenproduktes oder zu Verlusten und Schwankungen in der Produktausbeute, da sich die beiden Schichten mechanisch nicht exakt trennen lassen.

Daher wird in der vorliegenden Arbeit zur Optimierung der Aufreinigung, wie bei der Batch-Synthese in Kapitel 4.2.1 beschrieben, nach der Zentrifugation des Reaktionsgemisches und dem Dekantieren des Lösungsmittels mit Wasser gewaschen, um das Nebenprodukt Natriumchlorid abzutrennen. Vor der Redispersierung in Ethanol wird noch mit Ethanol gewaschen, um auf der Partikeloberfläche adsorbiertes Wasser wieder abzutrennen, das zur Agglomeration und zum nachträglichen Wachstum der Zinkoxidnanopartikel führt. Dazu werden nachstehend die Untersuchungen zur Bestimmung der Anzahl der notwendigen Waschschriffe und des erforderlichen Volumens des jeweiligen Lösungsmittels erläutert.

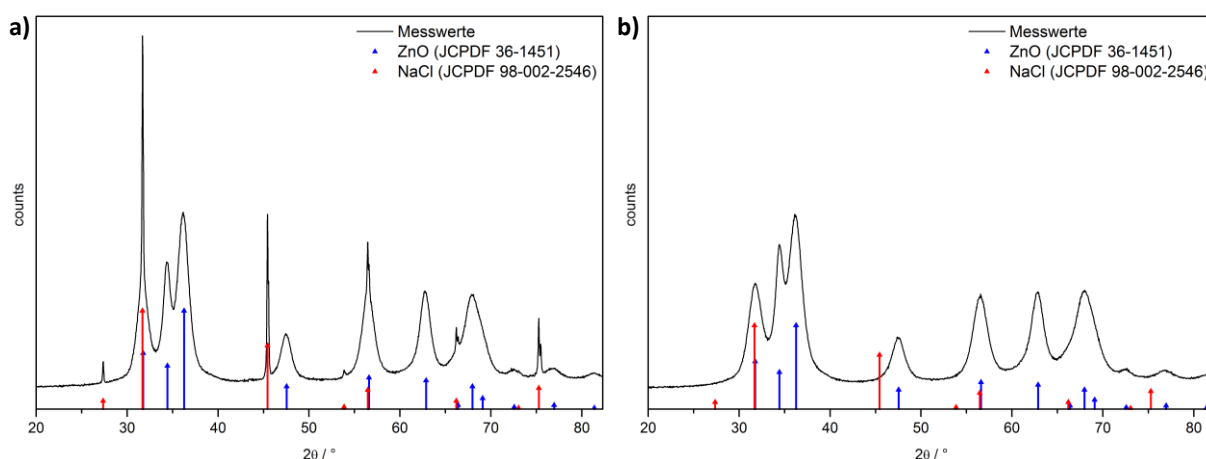
## Reinheit

Zur Optimierung der Natriumchlorid-Abtrennung werden 900 mL des vereinigten Reaktionsgemisches mehrerer Batch-Synthesen in 9 Aliquots aufgeteilt und 1-, 2- bzw. 3-mal mit dem 0,5-, 1- bzw. 2-fachen Volumen Wasser gewaschen. In Abbildung 6.2 sind die erhaltenen Chlor-Gehalte der jeweiligen Zentrifugationssedimente aufgetragen, die mittels EDX bestimmt werden (Kapitel 5.3).



**Abbildung 6.2:** Säulendiagramm der Chlor-Gehalte der jeweiligen Zentrifugationssedimente von Aliquots einer Batch-Synthese, die 1-, 2- bzw. 3-mal mit dem 0,5-, 1- bzw. 2-fachen Volumen Wasser gewaschen wurden.

Da nach 2-maligem Waschen mit dem 1-fachen Volumen Wasser bereits ein ausreichend niedriger Gehalt an Chlor erreicht wird, und dies ein guter Kompromiss aus notwendigen Waschschritten und Lösungsmittelvolumen darstellt, wird diese Vorgehensweise im Folgenden standardmäßig zur Abtrennung des Nebenproduktes angewendet.

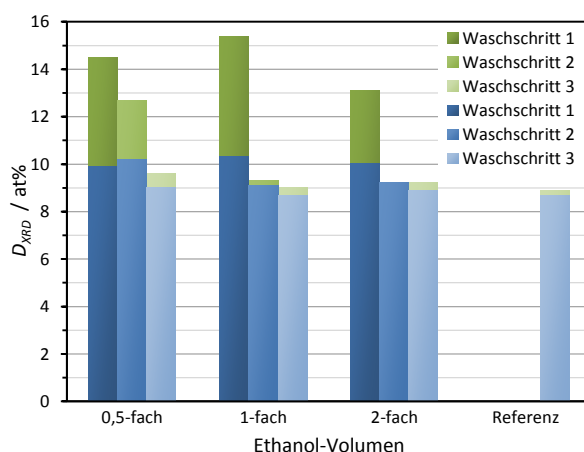


**Abbildung 6.3:** Röntgendiffraktogramm der Aliquots einer Batch-Synthese, die a) 1-mal bzw. b) 2-mal mit dem 1-fachen Volumen Wasser gewaschen wurden, mit den JCPDS-Referenzwerten von ZnO bzw. NaCl (blaue bzw. rote senkrechte Pfeile).

Auch in den Röntgendiffraktogrammen der Aliquote, die mit dem 1-fachen Volumen Wasser gewaschen wurden, ist nach dem 2. Waschschrift keine Fremdphase von Natriumchlorid mehr erkennbar (Abbildung 6.3 b), die aufgrund der viel größeren Partikel bereits in sehr geringen Konzentrationen intensive schmale Signale liefert (Abbildung 6.3 a). Daher wird diese Methode im Folgenden neben der routinemäßigen Kristallitgrößenbestimmung und Prüfung auf elongiertes Wachstum auch als Überprüfung der Reinheit genutzt (Kapitel 5.1).

### Lagerstabilität

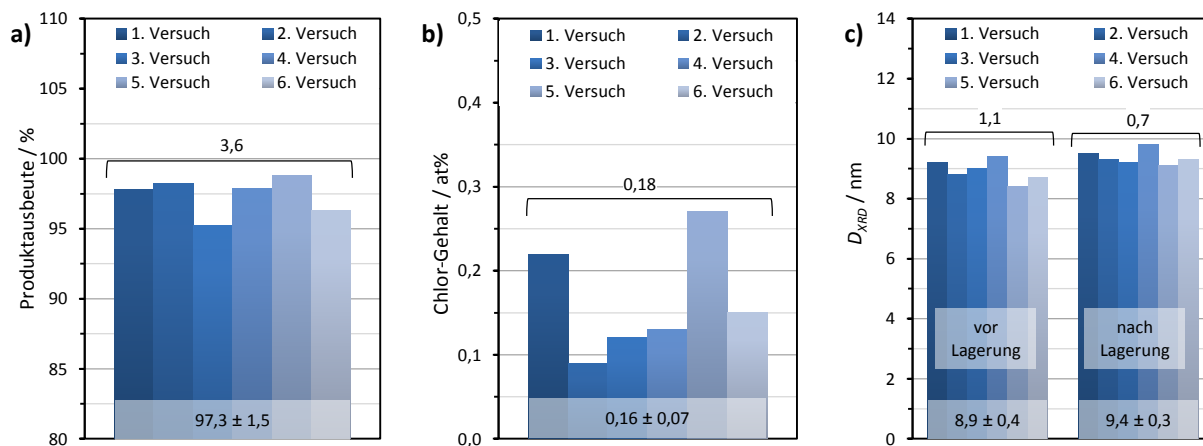
Zur Optimierung der Wasser-Abtrennung werden 1000 mL des vereinigten Reaktionsgemisches mehrerer Batch-Synthesen vom Nebenprodukt gereinigt und in 10 Aliquote aufgeteilt. 9 Aliquote werden 1-, 2- bzw. 3-mal mit dem 0,5-, 1- bzw. 2-fachen Volumen Ethanol gewaschen, im  $\frac{1}{3}$ -fachen Volumen Ethanol redispergiert und 1 Woche bei 40 °C gelagert. Als Referenz wird ein Aliquot 3-mal mit dem 2-fachen Volumen absolutem Ethanol gewaschen, im  $\frac{1}{3}$ -fachen Volumen absolutem Ethanol redispergiert und 1 Woche bei 40 °C über 3-Å-Molekularsieb gelagert. In Abbildung 6.4 sind die resultierenden Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  der Zinkoxidnanopartikel der jeweiligen ethanolischen Dispersionen aufgetragen, die sowohl vor als auch nach der Lagerung bestimmt werden. Zwar sedimentieren alle Dispersionen schon nach wenigen Stunden, offensichtlich wird das Partikelwachstum während der Lagerung jedoch hauptsächlich durch das auf der Partikeloberfläche adsorbierte Wasser verursacht, in dem die Löslichkeit im Vergleich zur umgebenden Ethanol-Wasser-Mischung wesentlich höher ist. Durch 2-maliges Waschen mit dem 1-fachen Volumen Ethanol wird auch hier ein guter Kompromiss aus notwendigen Waschschriften und Lösungsmittelvolumen erzielt hinsichtlich des Partikelwachstums im Vergleich zur Referenz und daher nachfolgend standardmäßig zur Abtrennung des adsorbierten Wassers angewendet.



**Abbildung 6.4:** Säulendiagramm der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  der Zinkoxidnanopartikel der jeweiligen ethanolischen Dispersionen vor (blau) und nach (grün) der Lagerung, die aus Aliquoten einer Batch-Synthese hergestellt werden, die 1-, 2- bzw. 3-mal mit dem 0,5-, 1- bzw. 2-fachen Volumen Ethanol gewaschen, im  $\frac{1}{3}$ -fachen Volumen Ethanol redispergiert und 1 Woche bei 40 °C gelagert werden. Als Referenz wird ein Aliquot der maximalen Reinigung mit absolutem Ethanol unterzogen und über 3-Å-Molekularsieb unter ansonsten gleichen Bedingungen gelagert.

## Produktausbeute und Reproduzierbarkeit

Zur Bewertung der Produktausbeute sowie der Reproduzierbarkeit des Aufarbeitungsprozesses werden 1200 mL des vereinigten Reaktionsgemisches mehrerer Batch-Synthesen in 6 Aliquote aufgeteilt, nach der optimierten Vorgehensweise aufgereinigt und redispersiert. Diese 6 Dispersionen werden dann wiederum jeweils in 2 Aliquote aufgeteilt, von denen die erste Hälfte eingetrocknet und der Zink-Gehalt mittels ICP-OES bestimmt wird (Kapitel 5.4). Die zweite Hälfte der ethanolischen Dispersionen wird für 1 Woche bei 40 °C gelagert und es werden die Chlorgehalte sowie die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  bestimmt. In Abbildung 6.5 sind die Ergebnisse als Säulendiagramme dargestellt, zusammen mit Streuungsspannweite  $R$ , Mittelwert  $\bar{x}_a$  und Standardabweichung  $\sigma_a$  (gemäß Kapitel 12.2). Es wird deutlich, dass die Ergebnisse in hoher Reproduzierbarkeit, ohne Ausreißer und mit sehr geringer Streuung erhalten werden. Es wird im Mittel  $97,3 \pm 1,5$  % der theoretischen Produktausbeute, ein Chlorgehalt von  $0,16 \pm 0,07$  at% sowie eine Kristallitgröße von  $8,9 \pm 0,4$  nm vor und  $9,4 \pm 0,3$  nm nach der Lagerung erhalten. Mit dieser hohen Ausbeute, der nahezu vollständigen Abtrennung des Nebenprodukts und dem geringen Partikelwachstum bei gleichzeitig jeweils sehr niedriger Standardabweichung, ist die gewählte Vorgehensweise zur Aufreinigung also sehr gut als Grundlage zur Untersuchung der weiteren Einflussfaktoren auf die Synthese geeignet. Sie wird daher, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, im Folgenden standardmäßig angewendet.



**Abbildung 6.5:** Säulendiagramme (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) von **a)** Produktausbeute, **b)** Chlorgehalt sowie **c)** Kristallitgröße  $D_{XRD}$  vor und nach der Lagerung für 1 Woche bei 40 °C von 6 Aliquoten einer Batch-Synthese nach der optimierten Aufreinigung.

### 6.1.2 Mischungssystem

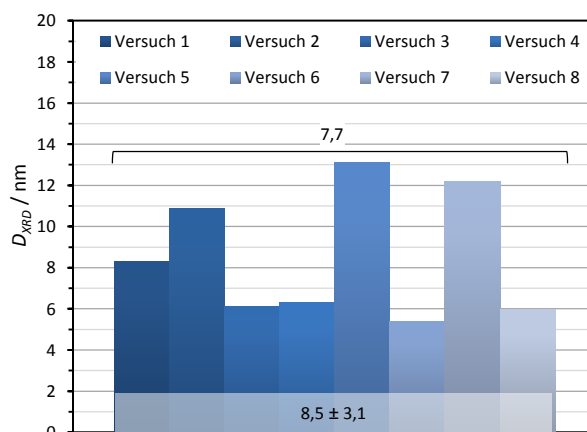
Für eine reproduzierbare Herstellung möglichst kleiner Partikel mit schmaler Größenverteilung durch eine Fällungsreaktion mit hohem Durchsatz ist es nach den Ausführungen in Kapitel 3.3 essentiell, eine hohe und gleichmäßige Übersättigung durch eine möglichst schnelle Durchmischung im gesamten Reaktionsraum zu erreichen. Aufgrund der gleichzeitigen Ausfällung von Natriumchlorid neben Zinkoxid sowie der starken Viskositätsschwankungen wäh-



rend der Fällungsreaktion (Kapitel 3.3.4) ist es nicht möglich, Untersuchungen zur Reaktionskinetik sowie Berechnungen zur Mischungsdynamik durchzuführen, um die Mischzeit optimal auf die Reaktionszeit abzustimmen. Daher werden nachfolgend verschiedene Mischungssysteme im Hinblick auf ihre Eignung für die Zinkoxidnanopartikel-Synthese auf empirischem Weg eruiert.

### Batch-Synthese

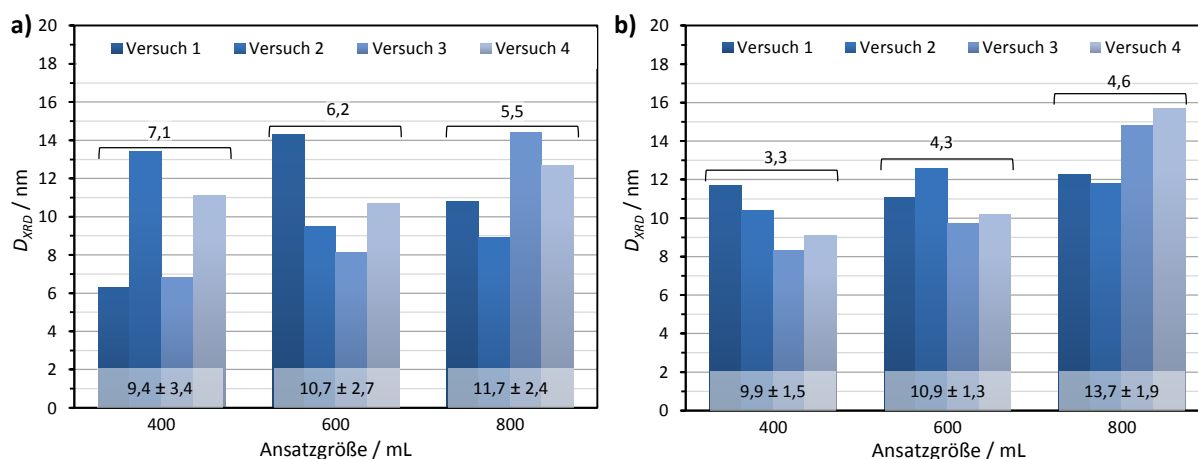
Nach der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup> erfolgt die Fällung der Zinkoxidnanopartikel durch rasche Zugabe der Natriumhydroxid-Lösung zu der vorgelegten Zinkchlorid-Lösung unter starkem Rühren. Zur Bestimmung der auf diese Weise erreichbaren minimalen Partikelgröße und ihrer Reproduzierbarkeit werden, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, 8 Batch-Synthesen mit einer Ansatzgröße von 300 mL im Becherglas durchgeführt. Dabei wird jeweils die Vorlage mittels einer Dissolverscheibe mit 200 rpm stark gerührt und die Zugabe erfolgt unmittelbar durch händisches Zuschütten aus einem Becherglas. In Abbildung 6.6 sind die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  der Zinkoxidnanopartikel der jeweiligen Synthesen aufgetragen. Die durchschnittliche Kristallitgröße beträgt  $8,5 \pm 3,1$  nm, wobei zwar auch sehr kleine Kristallitgrößen von bis zu 5,4 nm, aber auch sehr große von bis zu 13,1 nm erhalten werden. Damit beträgt die Spannweite der Streuung der Ergebnisse bereits 7,7 nm in einer Versuchsreihe von nur 8 Synthesen.



**Abbildung 6.6:** Säulendiagramm (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$ , erhalten aus jeweils 8 gleich durchgeführten Synthesen nach der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup>.

Als nächstes wird untersucht, wie sich verschiedene Ansatzgrößen sowie die Reihenfolge der Edukt-Lösungen bei der Zugabe auf die Partikelgröße und deren Reproduzierbarkeit auswirken. Dazu werden jeweils 4 Synthesen mit einer Ansatzgröße von 400, 600 und 800 mL durchgeführt, mit der Zinkchlorid-Lösung in der Vorlage unter starkem Rühren mittels einer Dissolverscheibe bei 200 rpm. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit erfolgt die rasche Zugabe der Natriumhydroxid-Lösung mittels einer leeren Chromatographiesäule mit großem Aus-

lasshahn und jeweils derselben räumlichen Position bezüglich der Vorlage. Auf die gleiche Weise wird verfahren mit der Natriumhydroxid-Lösung in der Vorlage und der Zinkchlorid-Lösung in der Säule. Zur Vergleichbarkeit der beiden unterschiedlichen Reihenfolgen bei der Zugabe werden die Edukte jeweils im gleichen Volumen Lösungsmittel ( $\frac{1}{2}$  Ansatzgröße) gelöst. In Abbildung 6.7 sind die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  der erhaltenen Zinkoxidnanopartikel aufgetragen.



**Abbildung 6.7:** Säulendiagramm (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$ , erhalten aus jeweils 4 gleich durchgeführten Synthesen unter Variation der Ansatzgröße (400, 600 und 800 mL) mit **a)** der Zinkchlorid-Eduktlösung bzw. **b)** der Natriumhydroxid-Eduktlösung in der Vorlage.

Mit der Zinkchlorid-Lösung in der Vorlage (Abbildung 6.7 a) werden beim 400-mL-Ansatz zwar sehr kleine Kristallitgrößen bis herunter zu 6,3 nm realisiert, jedoch kommt es zu einer starken Streuung mit einer Spannweite von 7,1 nm. Mit steigender Ansatzgröße nimmt die Streuungsspannweite mit 6,2 und 5,5 nm zwar langsam ab, jedoch steigt die minimal erreichbare Kristallitgröße mit 8,1 und 8,9 nm an. Und auch die durchschnittliche Kristallitgröße steigt von 9,4 über 10,7 auf 11,7 nm an. Mit der Natriumhydroxid-Lösung in der Vorlage (Abbildung 6.7 b) werden zwar nicht mehr so kleine Kristallitgrößen erreicht und auch hier steigen die durchschnittlichen Kristallitgrößen mit der Ansatzgröße von 9,9 über 10,9 auf 13,7 nm an, dafür sind die Streuungsspannweiten mit 3,3, 4,3 und 4,6 nm deutlich geringer und ändern sich nur wenig.

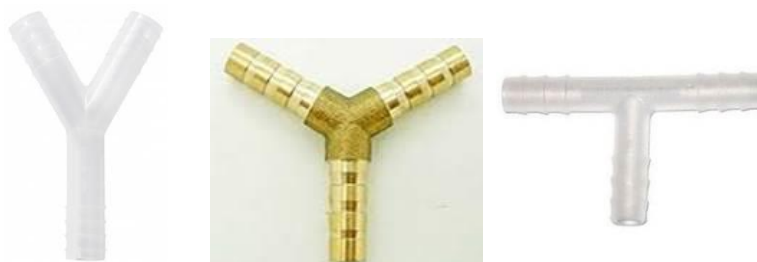
Für eine fundierte statistische Auswertung sind zwar wesentlich mehr Daten erforderlich, dennoch sind bestimmte Tendenzen erkennbar. Die steigende Kristallitgröße bei steigender Ansatzgröße kann durch das Wachstum bereits gebildeter Partikel durch Verdünnung der Eduktlösungen mit der Reaktionsmischung erklärt werden, wodurch die Übersättigung zur Bildung neuer kleiner Partikel nicht mehr erreicht wird. Die höheren Partikelgrößen und niedrigeren Spannweiten bei den Synthesen mit der Natriumhydroxid-Lösung in der Vorlage können dadurch erklärt werden, dass die Zinkionen durch den Überschuss an Hydroxidionen zunächst komplexiert werden, und die Fällung zum Großteil erst nach weiterer Zugabe der Zinkchlorid-Lösung relativ gleichmäßig stattfindet, und die gebildeten Partikel dann durch

Verdünnung der Eduktlösungen und damit Unterschreitung der Übersättigung weiter wachsen. Bei den Synthesen mit der Zinkchlorid-Lösung in der Vorlage kommt es dagegen sofort zur Fällung sehr kleiner Partikel, die dann durch die teilweise chaotischen Strömungsverhältnisse sehr unterschiedlich weiter wachsen.

Trotz derselben Startbedingungen können die Schwankungen der resultierenden Partikelgrößen also nur unzureichend kontrolliert werden. Mit der Natriumhydroxid-Lösung in der Vorlage können diese Schwankungen zwar etwas gedämpft werden, das Problem der steigenden Partikelgröße bei zunehmender Ansatzgröße kann jedoch nicht verhindert werden. Die Batch-Methode ist daher für ein unkompliziertes Upscaling mit hoher Reproduzierbarkeit der Syntheseprodukte nicht geeignet.

### ***Y- und T-Mischer***

Um gegenüber der Batch-Methode reproduzierbar eine kleine Partikelgröße auch bei größeren Ansätzen zu erhalten, ist ein weniger chaotischer bzw. zufälliger Verlauf der Durchmischung bei gleichzeitig kontinuierlichem Abtransport der Reaktionsmischung erforderlich. Dazu werden Zinkoxid-Nanopartikel-Synthesen mittels Y-Mischern mit verschiedenen Schenkelwinkeln sowie mittels T-Mischern mit verschiedenen Innendurchmessern durchgeführt.

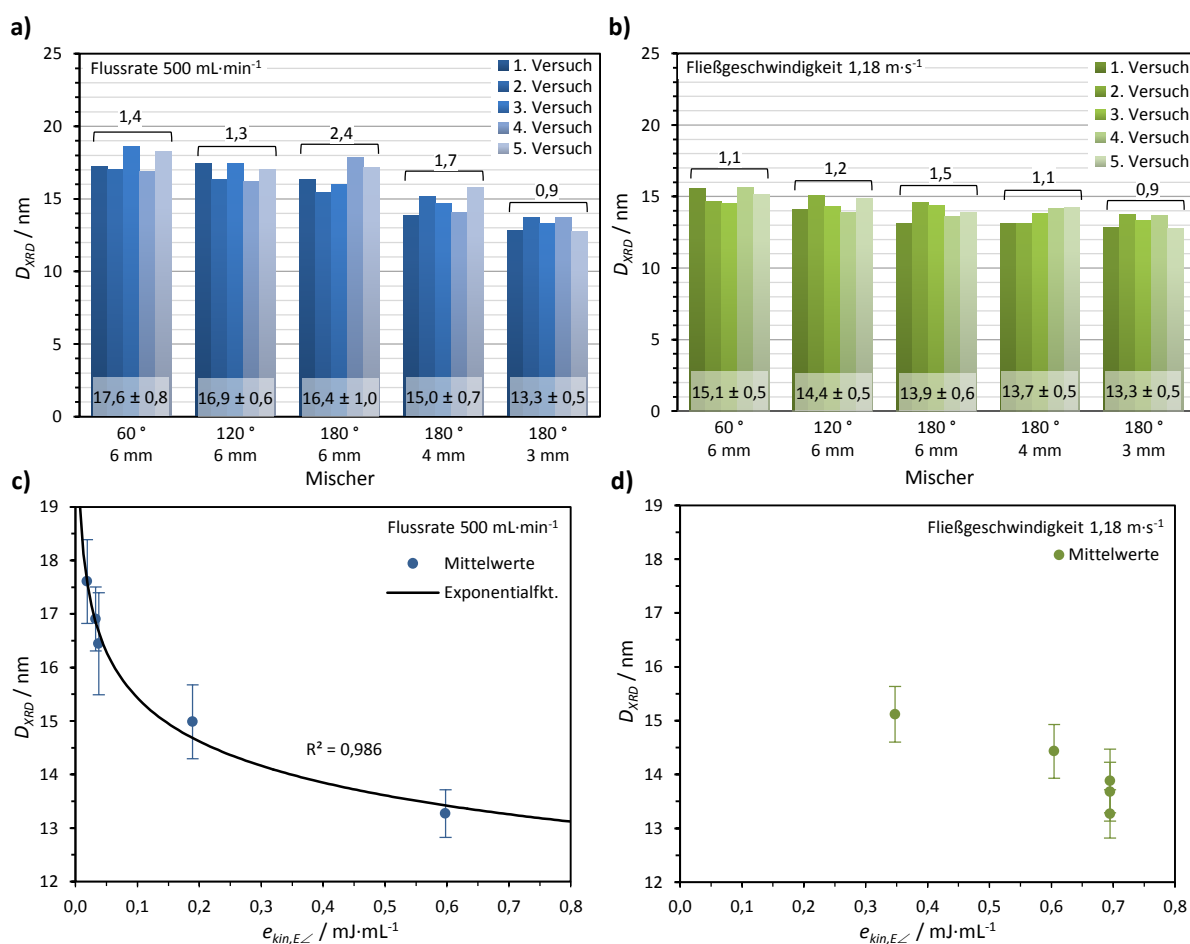


**Abbildung 6.8:** Schlauchverbinder mit verschiedenen Schenkelwinkeln (60, 120 und 180 °), die als Y- bzw. T-Mischer zur Untersuchung der Auswirkungen der Mischungsbedingungen auf die Zinkoxidnanopartikel-Synthese eingesetzt werden.

Es wird die gleiche Gesamtkonzentration in der Reaktionsmischung wie bei der Batch-Synthese der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup> beibehalten. Dazu wird mit den entsprechenden Stoffmengen der beiden Edukte jeweils eine Lösung mit dem halben Volumen des Gesamtvolumens der ursprünglichen Eduktlösungen angesetzt. Um die Ansätze künftig gravimetrisch durchführen zu können (Kapitel 4.2), wird die Masse des jeweils zugegebenen Lösungsmittels und die jeweilige Dichte der Eduktlösung unter Standardbedingungen bestimmt. Zur Sicherstellung reproduzierbarer Mischungsbedingungen werden die beiden Eduktlösungen mit zwei identischen Schläuchen durch dieselbe Peristaltikpumpe zum Mischer gefördert. Die durch die Peristaltikpumpe verursachte Pulsation der Förderung ist so bei beiden Eduktflüssen zeitlich nahezu gleich, und es kommt kaum zu Schwankungen der Stöchiometrie bei der Fällungsreaktion. Als Mischer werden Schlauchverbinder mit rundem Querschnitt wie in Abbildung 6.8 verwendet. Die jeweilige mittlere Eduktflussrate wird gravimet-

risch aus dem Gewicht der verbrauchten Eduktlösung und der Dichte bestimmt, und anhand der Mischergeometrie lässt sich so die mittlere Eduktflussgeschwindigkeit im Mischkanal berechnen.

Es werden jeweils 5 Synthesen (50 mL Reaktionsmischung) mit Y-Mischern mit Schenkelwinkeln von 60 bzw. 120 ° und einem Innendurchmesser von 6 mm sowie mit T-Mischern (180 ° Schenkelwinkel) mit Innendurchmessern von 6, 4 bzw. 3 mm durchgeführt. Die Versuchsreihe wird sowohl bei gleicher Eduktflussrate von 500 mL·min<sup>-1</sup> als auch bei gleicher Eduktflussgeschwindigkeit von 1,18 m·s<sup>-1</sup> (entspricht 2000 bzw. 500 mL·min<sup>-1</sup> bei 6 bzw. 3 mm Durchmesser) durchgeführt. Die Reaktionsmischungen werden jeweils erst nach kurzem Vorlauf, bei konstanter Pumpenleistung gesammelt und nach jeder Synthese wird zur Entfernung von Produktablagerungen mit Salzsäure, Wasser und Ethanol gespült.



**Abbildung 6.9:** Säulendiagramm (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$ , erhalten aus jeweils 5 Synthesen mittels Y-Mischern mit 60 bzw. 120 ° Schenkelwinkel und 6 mm Durchmesser sowie mittels T-Mischern mit 180 ° Schenkelwinkel und 6, 4 bzw. 3 mm Durchmesser bei **a)** 500 mL·min<sup>-1</sup> Eduktflussrate sowie **b)** 1,18 m·s<sup>-1</sup> Eduktflussgeschwindigkeit. Auftragung der Mittelwerte bei **c)** 500 mL·min<sup>-1</sup> Eduktflussrate sowie **d)** 1,18 m·s<sup>-1</sup> Eduktflussgeschwindigkeit gegen die kinetische Energiedichte  $e_{kin,E,L}$ .

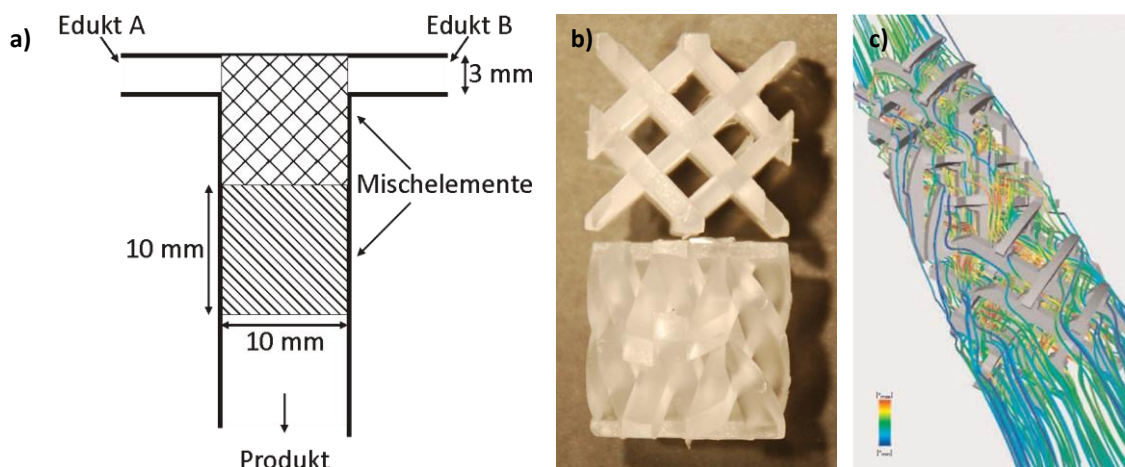
In Abbildung 6.9 a und b sind die Kristallitgrößen  $D_{\text{XRD}}$  der erhaltenen Zinkoxidnanopartikel der beiden Versuchsreihen dargestellt. Im Vergleich zu den Batch-Synthesen im vorangegangenen Abschnitt fallen die Streuungsspannweiten hier mit 0,9 bis maximal 2,4 nm wesentlich schmäler aus. Offensichtlich führt die kontinuierliche Prozessführung zu besser kontrollierbaren und reproduzierbaren Fällungsbedingungen. Bei gleicher Eduktflussrate und zunehmendem Schenkelwinkel der Mischer nimmt die mittlere Kristallitgröße nur leicht von 17,6 auf 16,4 nm ab. Einen stärkeren Einfluss hat die Abnahme des Schenkeldurchmessers, der eine weitere Abnahme von 16,4 auf 13,3 nm bewirkt und auch zur schmalsten Spannweite von 0,9 nm führt. Bei gleicher Eduktflussgeschwindigkeit ist dieser Effekt nur noch gering und ist jetzt bei der Schenkelwinkelvariation mit 15,1 auf 13,9 nm stärker ausgeprägt als bei der Schenkeldurchmesservariation mit 13,9 auf 13,3 nm.

Nach Kapitel 3.3.3 ist der Mischeffekt umso besser je höher der Energieeintrag bei der Wirbelbildung bzw. der Druckverlust im Mischer ist. Eine Abschätzung der Druckdifferenz ist aufgrund der Partikelbildung und der Viskositätsschwankungen nur schwer möglich und eine exakte Messung ist im Rahmen des Projekts technisch nicht realisierbar. Daher kann hier eine Analyse des Mischungsprozesses nur anhand der für die dissipierte Energie zur Verfügung stehenden kinetischen Bewegungsenergie der Eduktflüsse erfolgen (Gleichung (3.20)). Dazu sind in Abbildung 6.9 c und d die Mittelwerte der Kristallitgrößen bei den entsprechenden Mixern gegen die kinetische Energiedichte im Eduktkanal aufgetragen. Im Fall der Y-Mischer wird dabei die Ausrichtung der Geschwindigkeitsvektoren durch Projektion in die Fläche senkrecht zur Aufprallebene berücksichtigt (Gleichung (3.21)). Bei gleicher Eduktflussrate ist mit zunehmender kinetischer Energie eine exponentielle Abnahme der Kristallitgröße zu beobachten, die durch die steigende Flussgeschwindigkeit erklärt werden kann. Bei gleicher Flussgeschwindigkeit differiert die Kristallitgröße zwar nur noch wenig, nimmt aber kontinuierlich ab, was mit der Geometrie der Mischer erklärt werden kann. Die größeren Kristallite bei den Y-Mischern gegenüber den T-Mischern werden durch die ungünstigere Ausrichtung der Geschwindigkeitsvektoren verursacht, die zu einer Verringerung der dissipierten Energie sowie zu einer Dehnung der Mischungswirbel führt und damit in längeren Mischzeiten resultiert. Bei den T-Mischern nehmen mit abnehmendem Innendurchmesser auch die Wirbeldurchmesser ab, was bei gleichbleibender Flussgeschwindigkeit zu kürzeren Mischzeiten und damit kleineren Kristalliten führt.

Für eine weitere Reduzierung der Kristallitgröße kann also zum einen die Eduktflussrate erhöht werden. Dies führt jedoch zu hohen technischen Anforderungen an eine zuverlässige und druckfeste Pumpe mit hoher Förderleistung aufgrund der lediglich geringen Abnahme der Kristallitgröße mit ansteigender Flussgeschwindigkeit im unteren exponentiellen Kurvenverlauf. Außerdem kommt es dadurch zu Einschränkungen in der Durchführbarkeit von Versuchsreihen aufgrund der erforderlichen Ansatzgrößen. Daher soll nachfolgend die Mischeffektivität durch weitere Miniaturisierung der Mischergeometrie gesteigert werden.

### Statischer Mischer

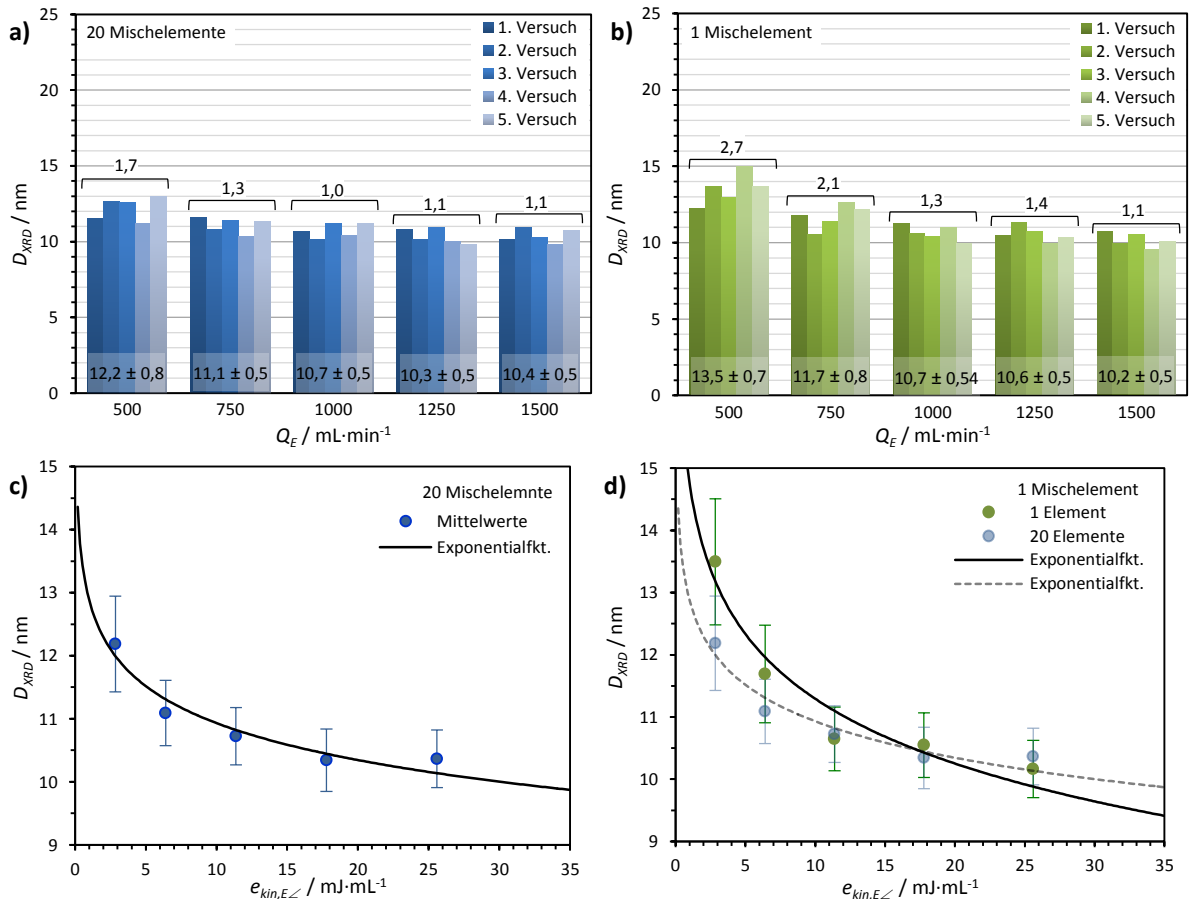
Zur weiteren Reduzierung der Partikelgröße durch Verkleinerung der Mischungswirbel werden Zinkoxid-Nanopartikel-Synthesen mittels eines statischen X-Gittermischers durchgeführt (Abbildung 6.10). Dabei wird gleichzeitig die variable Anzahl an einsetzbaren Mischelementen genutzt, um die Vollständigkeit der Mischung zu überprüfen. Die Abmessungen der beiden Eduktzuleitungen entsprechen denen des 3 mm-T-Mischers im vorangegangenen Abschnitt und das Mischrohr hat einen Durchmesser von 10 mm. Darin werden die Mischelemente jeweils um 90 ° verdreht formschlüssig eingesetzt und es ergeben sich Kanäle mit einem hydraulischen Durchmesser von 1,8 mm. Durch die X-förmig kreuzende Stegstruktur treten neben den Mischungswirbeln noch zwei weitere Mischeffekte auf. So wird die Strömung beim Auftreffen an den Stegkanten aufgeteilt und folgt einem halbkreisförmigen Verlauf. Beim Erreichen des nächsten Mischelementes werden die Teilströme dann erneut geteilt und mit anderen Teilströmen vereint. Zusätzlich kommt es zu einem Rotationseffekt der Strömung, da sowohl die turbulente als auch die laminare Strömung in den Kanälen um den hydraulischen Mittelpunkt fließen. Dies führt zu einer Rotation des Mischmediums und durch die einheitlich kurze Verweilzeit zu einer kontrollierten Mischung über den gesamten Querschnitt des Mischrohrs, so dass auch Flüssigkeiten mit großen Viskositätsunterschieden durchmischt werden können.



**Abbildung 6.10:** a) Schematische Darstellung des statischen X-Gittermischers. b) Zwei Mischelemente mit X-förmig kreuzender Stegstruktur (1,2 mm Stegdicke, 1,5 mm Stegbreite, 1,8 mm Stegabstand, 90 ° Stegwinkel). c) CFD-Simulation<sup>[76]</sup> einer hochviskosen Flüssigkeit bei drei um 90 ° verdreht angeordneten Mischelementen.

Es werden jeweils 5 Synthesen (50 mL Reaktionsmischung) bei einer Eduktflussrate von 500, 750, 1000, 1250 und 1500 mL·min<sup>-1</sup> durchgeführt. Die Versuchsreihe wird sowohl mit 20 Mischelementen sowie mit 1 Mischelement durchgeführt. Ferner werden die Synthesen wie bei den Y- bzw. T-Mischer-Synthesen beschrieben durchgeführt. In Abbildung 6.11 a und b sind die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  der erhaltenen Zinkoxidnanopartikel der beiden Versuchsreihen dargestellt. Im Vergleich zum 3 mm-T-Mischer kommt es bei 500 mL·min<sup>-1</sup> zu einer weiteren Reduzierung der mittleren Kristallitgröße von 13,3 auf 12,2 nm, die Streuungsspannweite

steigt jedoch wieder von 0,9 auf 1,7 nm an. Die Verkleinerung und die spezielle Bauweise der Mischergeometrie führen also zumindest zu einer teilweisen Verbesserung des Mischprozesses. Bei 20 Mischelementen nimmt die mittlere Kristallitgröße mit zunehmender Flussrate von 12,2 noch weiter auf 10,4 nm ab, wobei dann auch die Spannweite von 1,7 auf 1,1 nm sinkt. Bei 1 Mischelement wird bei der höchsten Flussrate zwar auch eine vergleichbare Größe von 10,2 nm erhalten, bei der niedrigsten Flussrate fällt diese mit 13,5 nm jedoch signifikant höher aus.



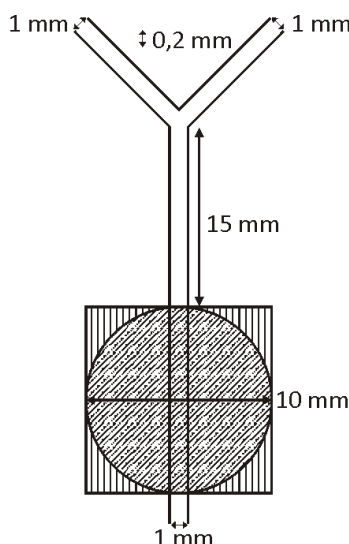
**Abbildung 6.11:** Säulendiagramm (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$ , erhalten aus jeweils 5 Synthesen mittels X-Gittermischer bei einer Eduktflussrate  $Q_E$  von 500, 750, 1000, 1250 und 1500  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  **a)** mit 20 Mischelementen sowie **b)** mit 1 Mischelement. Auftragung der Mittelwerte bei **c)** 20 Mischelementen sowie **d)** 1 Mischelement gegen die kinetische Energiedichte  $e_{kin,E\angle}$ .

Noch deutlicher wird dies in Abbildung 6.11 c und d bei der Auftragung der Mittelwerte gegen die kinetische Energiedichte  $e_{kin,E\angle}$ . Bei beiden Versuchsreihen ist mit zunehmender kinetischer Energie eine sehr ähnliche exponentielle Abnahme der Kristallitgröße zu beobachten, die durch die steigende Flussgeschwindigkeit und damit kürzerer Mischzeit erklärt werden kann. Bei 500 und 750  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  differieren die Kristallitgrößen jedoch stärker. Dies kann entweder dadurch erklärt werden, dass in diesem Bereich die Mischzeit noch größer als die Reaktionszeit ist, oder dass die Mischung nicht gleichmäßig erfolgt und erst in den nachfol-

genden Mischelementen abgeschlossen wird. Bei höherer Flussrate werden die Flussgeschwindigkeiten dann so hoch, dass diese Effekte nur noch auf 1 Mischelement beschränkt sind und weitere Mischelemente keine Vorteile mehr bringen. Eine weitere Reduzierung der Kristallitgröße kann also wieder nur durch eine Erhöhung der Eduktflussrate erfolgen, was aber durch die exponentielle Abnahme stark limitiert wird. Daher soll nachfolgend die Mischeffektivität durch weitere Miniaturisierung der Mischergeometrie gesteigert werden.

### **Mikroreaktor**

Zur weiteren Miniaturisierung der Mischergeometrie wird ein Mikroreaktor verwendet, der entwickelt wurde, um die Kinetik der Fällungsreaktion von Zinkoxidnanopartikeln durch Bandkantenanalyse mittels UV/Vis-Spektroskopie zu untersuchen.<sup>[77]</sup> Der Mikroreaktor besteht im Wesentlichen aus einer PVC-Platte mit der eingefrästen Geometrie eines 120 °-Y-Mischers sowie Bohrungen für die beiden Zuleitungen und den Auslass (Abbildung 6.12). Darauf wird eine zweite PVC-Platte verschraubt, so dass sich Kanäle mit einem rechteckigen Querschnitt von 1 mm x 0,2 mm ergeben, was einem hydraulischen Durchmesser von 333  $\mu\text{m}$  entspricht. Zur Partikelgrößenbestimmung befindet sich nach dem Mischungskanal ein Durchfluss zwischen 2 Quarzglasscheiben mit Abstandshaltern, die in die PVC-Platten eingelassen sind. So kann mittels eines über Lichtleiter gekoppelten UV/Vis-Spektrometers die Absorption der Zinkoxidnanopartikel in Transmission gemessen werden und die Partikelgröße nach Gleichung (3.2) berechnet werden, sofern keine störenden Nebenprodukte wie Natriumchlorid ausfallen.

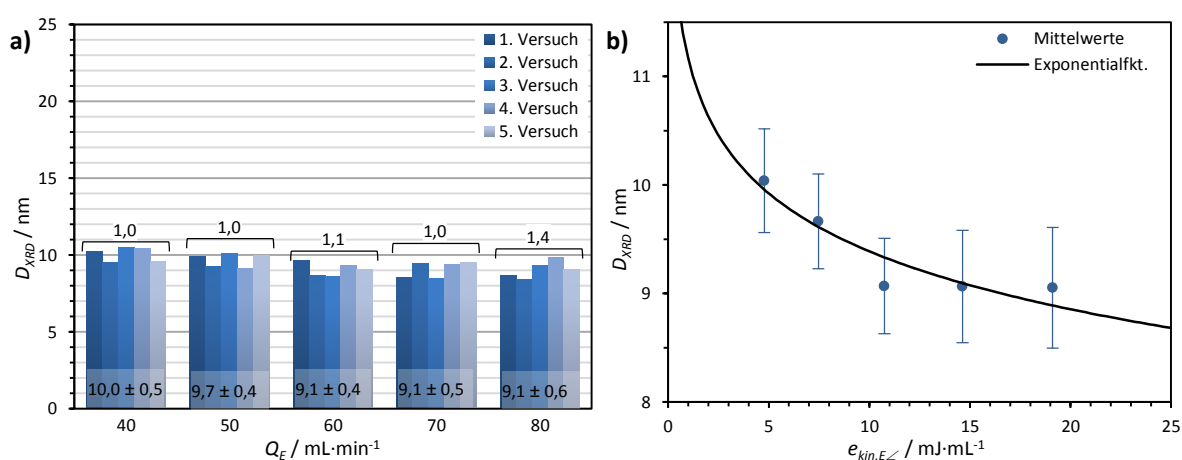


**Abbildung 6.12:** Schematische Darstellung des Mikroreaktors mit 120 °-Y-Mischergeometrie (1 mm x 0,2 mm Kanalquerschnitt, 333  $\mu\text{m}$  hydraulischer Durchmesser) und Durchflusszelle zur UV/Vis-Analyse.

Es werden jeweils 5 Synthesen (50 mL Reaktionsmischung) bei Eduktflussraten von 40, 50, 60, 70 und 80  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  durchgeführt. Ferner werden die Synthesen wie in den beiden vo-



rangegangenen Abschnitten beschrieben durchgeführt. In Abbildung 6.13 a und b sind die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  der erhaltenen Zinkoxidnanopartikel und die Auftragung der Mittelwerte gegen die kinetische Energiedichte  $e_{kin,E\angle}$  dargestellt. Im Vergleich zum Statischen Mischer mit 10,2 nm mittlerer Kristallitgröße bei  $1500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  werden hier schon bei  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  Flussrate 10,0 nm erhalten, bei etwa gleich bleibender Streuungsspannweite. Bis  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  sinkt die mittlere Kristallitgröße weiter auf 9,1 nm, ändert sich bei weiterer Erhöhung der Flussrate aber nicht mehr signifikant. Die Verkleinerung der Mischergeometrie führt also wieder zu einer Verbesserung des Mischprozesses mit sehr gut reproduzierbaren Fällungsbedingungen im mittleren untersuchten Flussratenbereich. Aufgrund der sehr flach auslaufenden exponentiellen Abnahme der Kristallitgröße scheint jedoch auch in dieser Größenordnung der Mischergeometrie die minimale erreichbare Kristallitgröße erreicht zu sein.

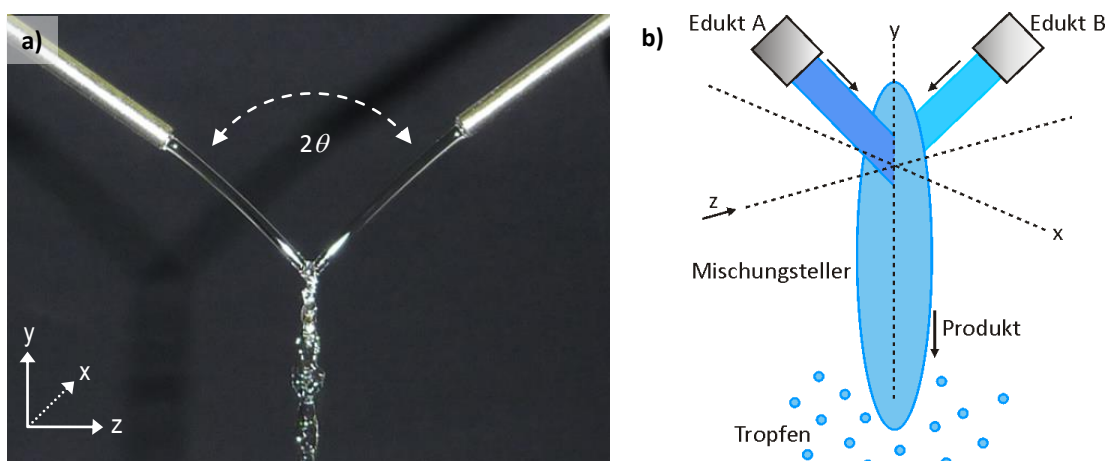


**Abbildung 6.13:** a) Säulendiagramm (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$ , erhalten aus jeweils 5 Synthesen mittels Mikroreaktor bei einer Eduktflussrate  $Q_E$  von a) 40, 50, 60, 70 und  $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  sowie b) Auftragung der Mittelwerte gegen die kinetische Energiedichte  $e_{kin,E\angle}$ .

Sofern die Mischzeit immer noch oberhalb der Reaktionszeit liegt, müsste die Mischergeometrie also wieder verkleinert werden, um die Kristallitgröße noch weiter zu reduzieren. Dies führt bei gleicher Flussgeschwindigkeit allerdings auch zu einer drastischen Verringerung des ohnehin schon sehr niedrigen Synthesedurchsatzes, da dieser proportional zum Quadrat des hydraulischen Durchmessers ist. Außerdem kommt es bei dem verwendeten Mikroreaktor ab etwa  $85 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  Flussrate zu Problemen mit der Dichtigkeit des Systems aufgrund des hohen Druckanstiegs, der durch den geringen Kanaldurchmesser verursacht wird. Zusätzlich kommt es bereits nach kurzer Syntheselaufzeit schon durch geringe Ablagerungen in den Kanälen zu einer deutlichen und stetigen Abnahme der Flussrate bis der Reaktor schließlich komplett blockiert. Da diese Problematik auch schon beim Statischen Mischer auftritt, wird nachfolgend untersucht wie eine Ablagerung der Syntheseprodukte im Mischsystem verhindert werden kann.

## Freistrahkollisionsreaktor

Für eine reproduzierbare Herstellung kleiner Zinkoxidnanopartikel in größeren Mengen ist eine kontinuierliche Prozessführung erforderlich. Um die bei den bisher untersuchten kontinuierlichen Mischsystemen aufgetretenen Probleme durch Ablagerungen zu umgehen, werden Versuche nach dem Prinzip des Freistrahkollisionsreaktors<sup>[78-85]</sup> (FIJR, *f*ree *i*mpinging *j*et *r*ector) mit 1 mm-Kapillaren durchgeführt (Abbildung 6.14 a). Auf den ersten Blick gleicht die Geometrie der eines Y-Mischers. Hier gibt es jedoch keine räumlichen Beschränkungen in Form von Reaktorwänden, an denen sich Ablagerungen bilden können, da der Reaktionsraum frei im Raum steht. Infolge des Zusammenpralls der beiden Eduktstrahlen mit gleicher Geschwindigkeit sowie ähnlicher Dichte und Viskosität entsteht ein quasistationärer, ovaler Mischungsteller (Abbildung 6.14 b) mit hoher Stabilität in einem weiten Parameterbereich. Für niedrigviskose, newtonsche Flüssigkeiten sind die grundlegenden Mechanismen zur Bildung und Fragmentierung dieses Mischungstellers ausführlich in der Literatur beschrieben.<sup>[86-95]</sup> Bei niedrigen Flussgeschwindigkeiten bildet sich zunächst nur ein kleiner Mischungsteller, der aufgrund der Oberflächenspannung von einem verdickten, fadenförmigen Außenrand begrenzt wird, in dem die Flüssigkeit nach außen und unten hin abfließt. Bei mittleren Flussgeschwindigkeiten wird der Mischungsteller immer größer und aufgrund der Plateau-Rayleigh-Instabilität lösen sich vom unteren Außenrand Bänder ab, die dann weiter zu Tropfen fragmentieren. Bei hohen Flussgeschwindigkeiten ist der Mischungsteller am größten und die Fragmentierung in immer kleinere Tropfen findet direkt am Außenrand und über den gesamten Umfang statt. Da die Dicke des Tellers zum Rand hin außerdem stetig abnimmt, wird dieser mit zunehmender Flussgeschwindigkeit schließlich so dünn und labil, dass er schon durch geringe Störungen wie Scherung an der umgebenden Luft oder inhärente Schwingungen in seiner weiteren Ausdehnung begrenzt wird oder komplett kollabiert.



**Abbildung 6.14:** a) Seitenansicht in x-Richtung der Freistrah-Kollision mit Wasser bei einer Eduktflussrate von  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $120^\circ$  Scheitelwinkel mit 1 mm-Zuleitungen im horizontalen Abstand von 3 mm). b) Schematische Darstellung (nach [96]) der Schrägansicht mit dem in der x-y-Ebene gebildeten, frei stehenden, ellipsenförmigen Mischungsteller (z-Richtung: Frontalansicht des Mischungstellers).

Marmottant et. al.<sup>[90]</sup> untersuchten theoretisch und experimentell die Kollision eines senkrechten Freistrahls auf eine kleine horizontale Kreisscheibe mit dem 4-fachen Durchmesser des Strahls. Unter Annahme einer nicht-viskosen Flüssigkeit und kreissymmetrischer Geometrie ist die Position des Außenrands des frei stehenden horizontalen Flüssigkeitsfilms durch das Gleichgewicht gegeben zwischen dem Impuls der nach außen strömenden Flüssigkeit und der entgegenwirkenden Oberflächenspannung  $\gamma$ , die den Flüssigkeitsfilm in Richtung Zentrum zusammen zieht. Mit der Filmdicke  $d_{yz}(r)$  und der Filmgeschwindigkeit  $u_{xy}(r)$  bei der radialen Entfernung  $r$  vom Zentrum erhält man am Außenrand bei  $r = R$

$$\rho \cdot d_{yz}(R) \cdot u_{xy}^2(R) = 2\gamma. \quad (6.1)$$

Bei Annahme der Erhaltung von Masse, Impuls und kinetischer Energie sowie der Vernachlässigung von Gravitation und internem Druck ergibt sich mit der Strahlgeschwindigkeit  $u_0$  und dem Strahldurchmesser  $d_0$  unter Anwendung der Bernoulli'schen Energiegleichung eine konstante Filmgeschwindigkeit von  $u_{xy}(r) = u_0$  und damit für die Filmdicke

$$d_{yz}(r) = \frac{d_0^2}{8r}. \quad (6.2)$$

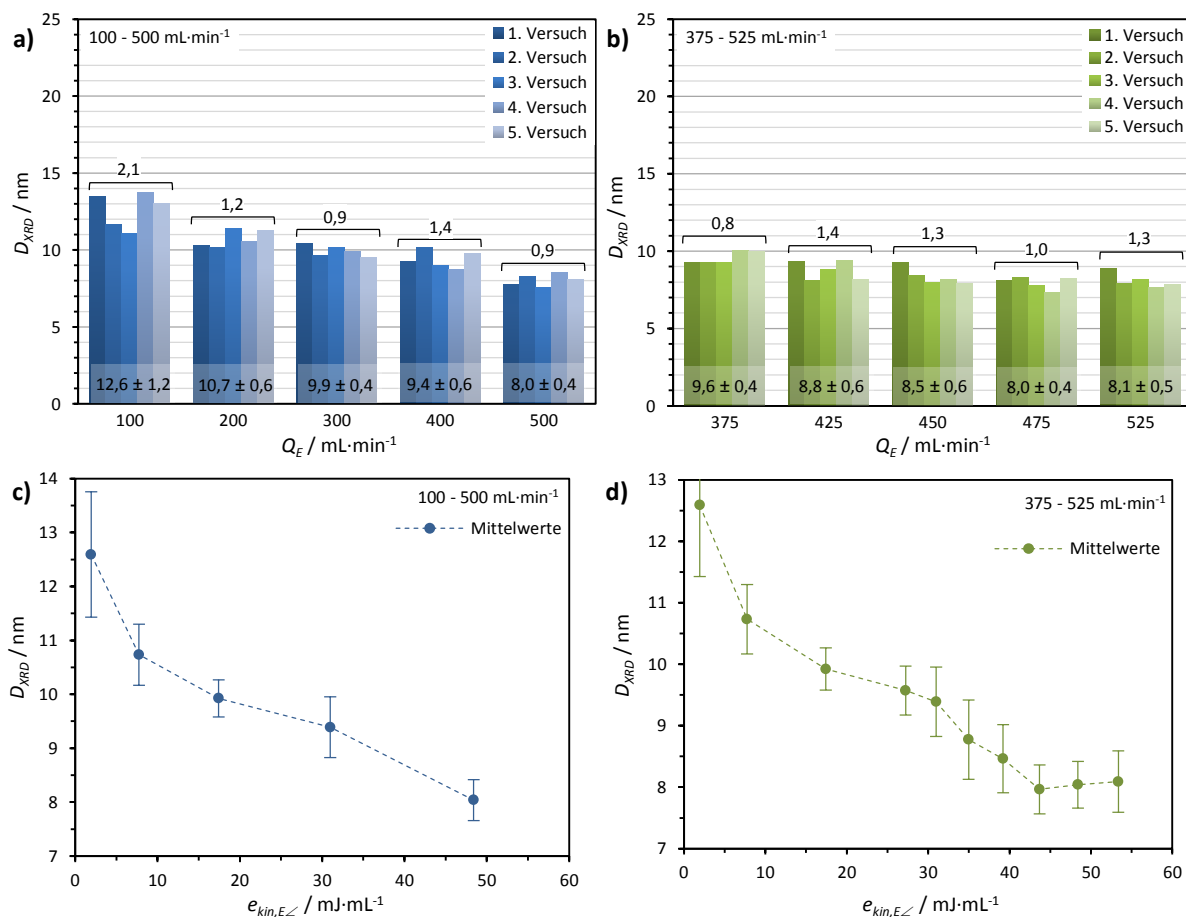
Der Filmdurchmesser  $d_{xy}$  ergibt sich dann aus Gleichung (6.1) mit der Position des Außenrands bei  $R = 0,5 \cdot d_{xy}$  zu

$$\frac{d_{xy}}{d_0} = \frac{1}{8} \frac{\rho d_0 u_0^2}{\gamma} = \frac{1}{8} We, \quad (6.3)$$

mit der Weber-Zahl  $We$ , die bei Strömungen mit freier Oberfläche als Maß für das Verhältnis der Trägheitskräfte zu den Kapillarkräften verwendet wird. Die praktische Gültigkeit dieser Ergebnisse konnte abschließend durch Versuche mit Wasser beim senkrechten Aufprall auf die Kreisscheibe für einen weiten Parameterbereich bis zum Auftreten der bereits erwähnten Instabilität bei sehr dünnen Filmen bestätigt werden. Für eine flüssig/flüssig-Kollision sollte sich aufgrund der Abwesenheit stationärer Oberflächen die praktische Gültigkeit der Ergebnisse auf Grundlage der reibungsfreien Näherung sogar noch verbessern.<sup>[96]</sup>

Für Mischungsprozesse außerhalb des idealen Bereichs, besonders wenn dabei eine Reaktion mit Feststoffbildung und starker Viskositätsänderung stattfindet, muss jedoch die komplexe Wechselwirkung von Systemgeometrie, Flussgeschwindigkeit, Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung, Hydrodynamik, Dichteänderung, Visokoelastizität, dynamische Oberflächenprozesse und Reaktionskinetik im Einzelfall untersucht werden.<sup>[96-101]</sup> Da zur hier untersuchten Fällungsreaktion keine entsprechenden Untersuchungen vorliegen, wird in Vorversuchen zunächst ein Parameterbereich mit geeigneten Mischungsbedingungen ermittelt. Dabei wird bei einem horizontalen Abstand der Kapillarenöffnungen von 3 cm und einem Scheitelwinkel von 120 ° bis zu einer Eduktflussrate von etwa 550 mL·min<sup>-1</sup> ein geeignetes Mischungsverhalten gefunden, mit einem stabilen Mischungssteller und einer kontrollierbaren Fragmentierung ohne Rückvermischung der Reaktionsmischung mit den Eduktlösungen.

Mit dieser Grundeinstellung werden dann jeweils 5 Synthesen (50 mL Reaktionsmischung) bei einer Eduktflussrate von 100, 200, 300, 400 und 500 mL·min<sup>-1</sup> durchgeführt. Ferner werden die Synthesen wie bei den Mischsystemen in den drei vorangegangenen Abschnitten beschrieben durchgeführt.



**Abbildung 6.15:** Säulendiagramm (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$ , erhalten aus jeweils 5 Synthesen mittels Freistrahl-Kollision bei einer Eduktflussrate  $Q_E$  von **a)** 100, 200, 300, 400 und 500 mL·min<sup>-1</sup> sowie **b)** 375, 425, 450, 475 und 525 mL·min<sup>-1</sup>. Auftragung der Mittelwerte bei einer Eduktflussrate von **c)** 100 bis 500 mL·min<sup>-1</sup> sowie **d)** 375 bis 525 mL·min<sup>-1</sup> gegen die kinetische Energiedichte  $e_{kin,E}$ .

In Abbildung 6.15 a) und c) sind die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  der erhaltenen Zinkoxidnanopartikel und die Auftragung der Mittelwerte gegen die kinetische Energiedichte  $e_{kin,E}$  dargestellt. Bis 400 mL·min<sup>-1</sup> ist eine exponentielle Abnahme der Kristallitgröße von 12,6 über 10,7 und 10,0 auf 9,4 nm zu erkennen. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Mischsystemen nimmt die Kristallitgröße bei der weiteren Erhöhung der Flussrate auf 500 mL·min<sup>-1</sup> noch einmal deutlich auf 8,0 nm ab. Zur weiteren Aufklärung des Verlaufs der Größenabnahme in diesem Bereich werden daher noch jeweils 5 Synthesen (50 mL Reaktionsmischung) bei einer Eduktflussrate von 375, 425, 450, 475 und 525 mL·min<sup>-1</sup> durchgeführt (Abbildung 6.15 b und d). Jetzt ist klar erkennbar, dass auf die exponentielle Abnahme eine zweite, eher lineare Abnahme folgt, die dann ihrerseits wieder in ein Plateau läuft. Offensichtlich kommt es ab

etwa  $375 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  zu einem zweiten Mischungseffekt, der bei etwa  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  zu besonders kleinen Kristallitgrößen um  $8,0 \text{ nm}$  mit einer niedrigen Streuungsspannweite von  $0,9 \text{ nm}$  führt. Bei  $525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  kommt es während der Versuchsdurchführung vereinzelt zum Kollabieren des Mischungstellers. Offensichtlich hat der Mischungsteller bei dieser Flussrate die bereits angesprochene kritische Größe erreicht, die ihn labil gegenüber Luftströmungen oder Schwingungen der verwendeten Geräte macht.

Eine Erklärung für die erhaltenen Kristallitgrößen bieten die beiden Transportmechanismen, die den Stoffaustausch der beiden Eduktlösungen bestimmen. Neben dem bereits diskutierten konvektiven Stofftransport entlang der Strömungslinien unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten (Mischungswirbel) verläuft der diffusive Stofftransport durch molekulare Diffusion senkrecht zu den Strömungslinien (Querdiffusion). Und im Gegensatz zum makroskopischen Größenbereich kann letzterer im mikrostrukturierten Bereich nicht mehr generell vernachlässigt werden. Nach Kockmann et. al.<sup>[49]</sup> wird der diffusive Stofftransport in einem T-Mikromischer durch zwei charakteristische Zeiten beschrieben. Bis zur vollständigen Mischung einer laminar geschichteten Strömung zweier Eduktlösungen mit einem Mischungsverhältnis von  $1 : 1$  legt jedes Molekül die Weglänge zurück, die der Hälfte des Mischkanaldurchmessers  $d_M$  entspricht. Aus der Stokes-Einstein-Beziehung ergibt sich dann mit dem molekularen Diffusionskoeffizienten  $D_m$  die diffusive Mischzeit zu

$$\tau_D = \frac{(0,5 \cdot d_M)^2}{2D_m}. \quad (6.4)$$

Die für die Diffusion zur Verfügung stehende mittlere Verweilzeit der Eduktlösungen im Mischkanal ergibt sich aus der Mischkanallänge  $l_M$  und der mittleren Geschwindigkeit der laminaren Strömung im Mischkanal  $u_M$  zu

$$\tau_h = \frac{l_M}{u_M}. \quad (6.5)$$

Sie wird auch hydrodynamische Verweilzeit des Mikroreaktors genannt und wird über die Fourier-Zahl

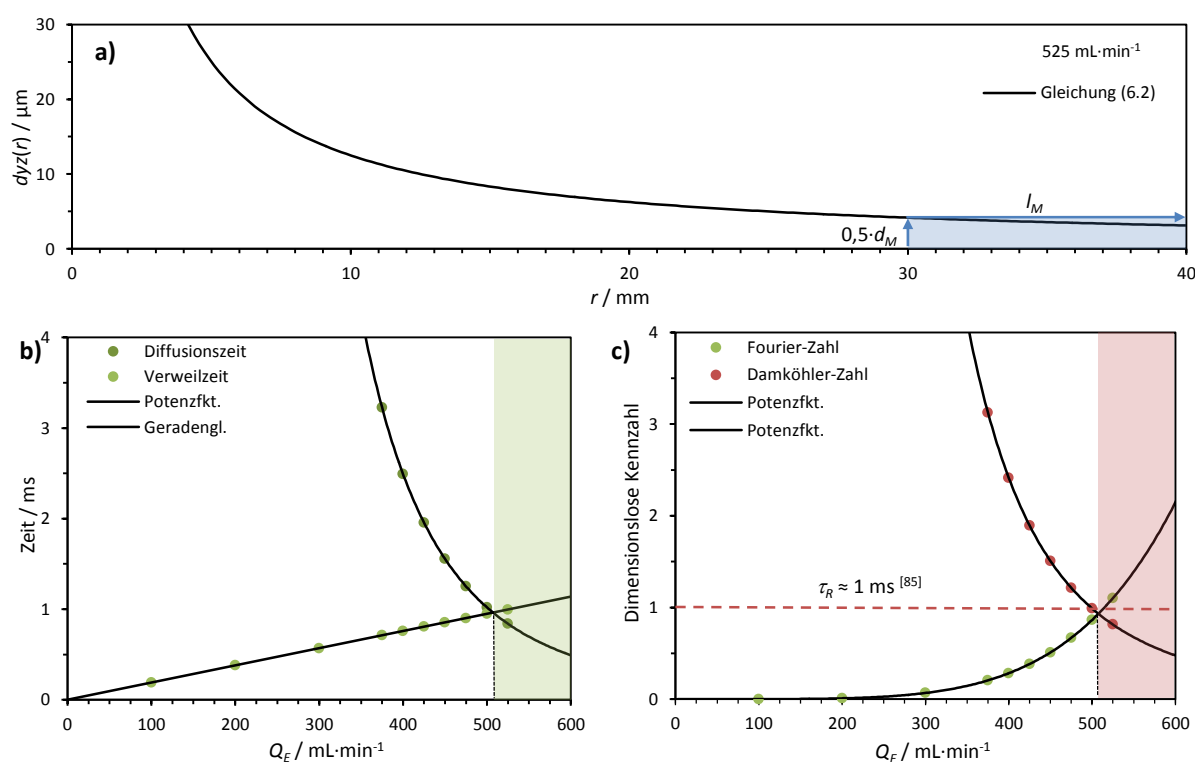
$$Fo = \frac{\tau_h}{\tau_D} \quad (6.6)$$

mit der Diffusionszeit ins Verhältnis gesetzt, als Maß für die Quermischung im Mischkanal. Bei  $Fo < 1$  spielt die diffusive Mischung nur eine untergeordnete Rolle und die konvektive Mischung überwiegt. Bei  $Fo > 1$  dominiert jedoch der Diffusionsvorgang und es kann eine effiziente Reaktionsführung mit hoher Selektivität erreicht werden, sofern die Damköhler-Zahl

$$Da = \frac{\tau_D}{\tau_R} \quad (6.7)$$

etwa gleich 1 oder kleiner ist. Dann liegt die Diffusionszeit im Bereich der Halbwertszeit der Reaktion  $\tau_R$  und die Edukte haben Zeit, sich auf molekularer Ebene zu vermischen bevor die chemische Reaktion abgeschlossen ist.

Für den FIJR entspricht dem Mischkanaldurchmesser  $d_M$  die 2-fache Filmdicke  $d_{yz}(r)$  aus Gleichung (6.2), der Mischkanallänge  $l_M$  entspricht der halbe Filmdurchmesser  $d_{xy}$  aus Gleichung (6.3) und der Strömungsgeschwindigkeit im Mischkanal  $u_M$  entspricht die Strahlgeschwindigkeit  $u_0$ . Wegen des hyperbolischen Verlaufs der Filmdicke mit zunehmender Entfernung  $r$  vom Kollisionszentrum (Abbildung 6.16 a) wird zur Vereinfachung der Berechnung des Mischverhaltens nur das letzte Viertel der Mischlänge bei konstanter Filmdicke mit dem Wert bei  $r = 0,75 \cdot R$  betrachtet (blaue Markierung). Bei der Berechnung des Filmdurchmessers wird außerdem ein Korrekturfaktor von 0,14 eingesetzt, um die vom idealen Verhalten abweichende Nanopartikelfällung in ethanolischer Lösung zu berücksichtigen. Dadurch werden Kreisflächen erhalten, die gut mit den Ellipsenflächen der tatsächlich gebildeten Mischungsteller übereinstimmen. Für die Dichte werden die Werte der beiden Eduktlösungen (Tabelle 12.3) gemittelt, für die Oberflächenspannung und den Diffusionskoeffizient werden die Werte von Ethanol (Tabelle 12.2) eingesetzt.



**Abbildung 6.16:** a) Auftragung des aus Gleichung (6.2) erhaltenen hyperbolischen Verlaufs der Filmdicke  $d_{yz}(r)$  bei einer Eduktflussrate von  $525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (blau: betrachtete Mischungszone). Auftragung der Eduktflussrate  $Q_E$  gegen die b) Diffusions- und Verweilzeit sowie c) Fourier- und Damköhler-Zahl (grün: Bereich mit vollständiger diffusiver Mischung; rot: reaktionskontrollierter Bereich).

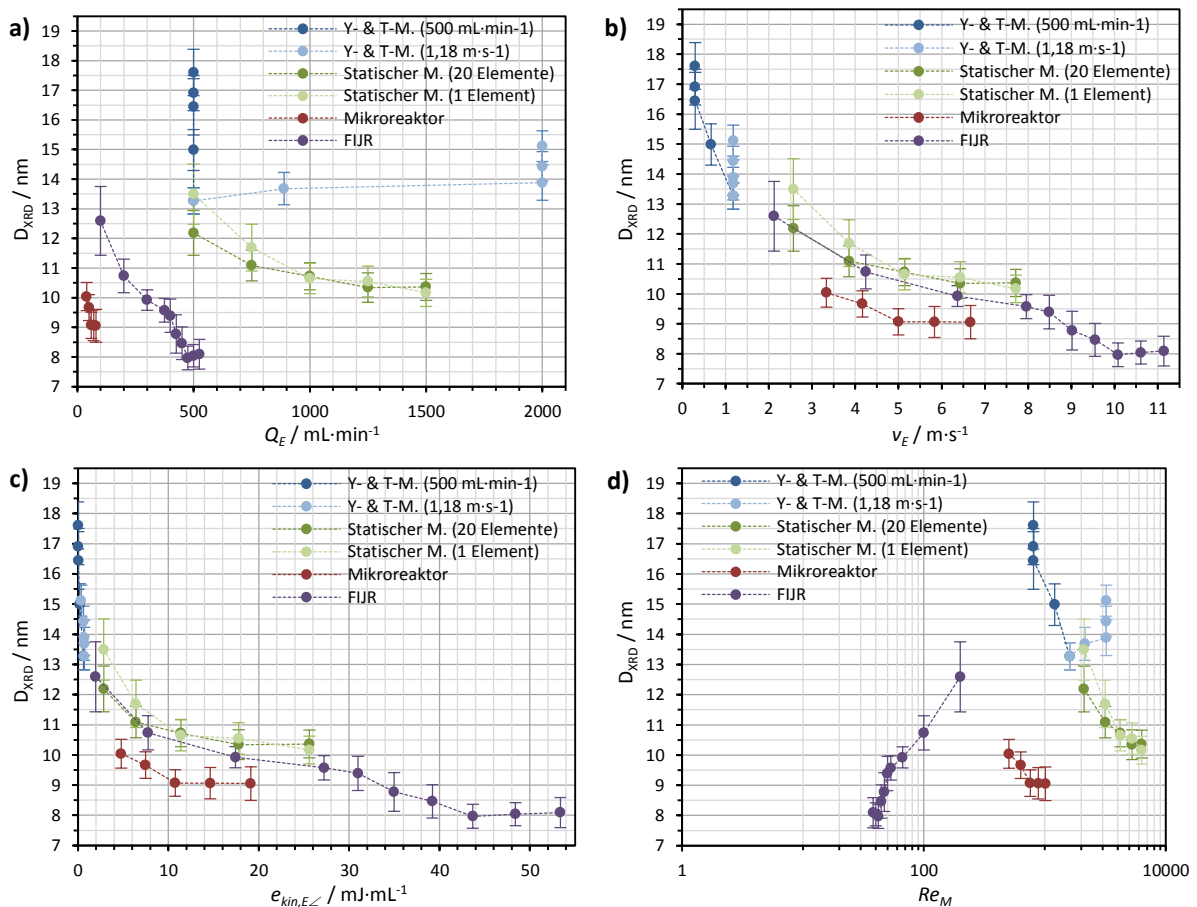
In Abbildung 6.16 b markiert der Schnittpunkt der linear mit der Eduktflussrate ansteigenden Verweilzeit mit der abfallenden Kurve die Diffusionszeit bei etwa  $1 \text{ ms}$  und  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  den Beginn des Bereichs der vollständigen diffusiven Mischung. Daher liegt in Abbildung 6.16 c dort auch die Fourier-Zahl etwa beim Wert 1. Die Reaktionszeit für nasschemische Fällungen von Nanopartikeln liegt im Bereich von  $1 \text{ ms}$ .<sup>[102]</sup> UV/Vis-Untersuchungen, die im Arbeitskreis durchgeführt wurden, legen den Schluss nahe, dass auch die hier untersuchte Fällungsreaktion in diesem Zeitbereich liegt.<sup>[1,77]</sup> Daher wird auch für die Damköhler-Zahl bei etwa  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  der Wert 1 erhalten. Diese Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den bei dieser Flussrate erhaltenen kleinen Kristallitgrößen um  $8,0 \text{ nm}$  bei gleichzeitig sehr niedriger Streuungsspannweite. Auch der ungewöhnliche Verlauf der Kristallitgrößenabnahme mit der Flussrate kann so erklärt werden. Von  $100$  bis etwa  $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  wird der Mischprozess wie bei den vorangegangenen Mischungssystemen durch den konvektiven Stofftransport bestimmt, mit der typischen exponentiellen Abnahme der Kristallitgröße. Ab etwa  $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  beginnen sich jedoch Verweil- und Diffusionszeit stark anzunähern (Abbildung 6.16 b) und letztere ist auch nur noch etwa doppelt so groß wie die Reaktionszeit, gekennzeichnet durch einen Wert der Damköhler-Zahl von etwa 2 (Abbildung 6.16 c). In diesem Bereich tritt also die Querdiffusion in den Vordergrund und auch die Selektivität der Fällungsreaktion gewinnt an Bedeutung, was die Nukleationsgeschwindigkeit gegenüber der Wachstumsgeschwindigkeit stark erhöht,<sup>[103]</sup> und somit zu der zweiten Größenabnahme führt.

In Abbildung 6.17 a sind die Mittelwerte der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  aller untersuchten kontinuierlichen Durchflussmischsysteme in Abhängigkeit von der Eduktflussrate zusammen gefasst. Obwohl der FIJR genau zwischen den makrostrukturierten Mischern und dem Mikroreaktor liegt, liefert dieser die kleinsten Kristallitgrößen und zeigt als einziger überzeugende Anhaltspunkte für eine vollständige sowohl konvektive als auch diffusive Mischung. Mit Eduktflussraten im mittleren Bereich werden beim FIJR auch die höchste Flussgeschwindigkeit sowie kinetische Energiedichte im Eduktkanal erreicht, bei gleichzeitig geringen technischen Anforderungen an die Pumpe bezüglich Förderleistung und Druckfestigkeit (Abbildung 6.17 b und c). Zum Vergleich der Strömungseigenschaften sind in Abbildung 6.17 d die Reynolds-Zahlen im Mischkanal nach Gleichung (3.17) zusammengefasst. Für Dichte und Viskosität werden die Mittelwerte der beiden Eduktlösungen aus Tabelle 12.3 eingesetzt. Nach Li et. al.<sup>[93]</sup> ergibt sich beim FIJR die Reynolds-Zahl im Mischungsteller mit der Näherung für den hydraulischen Durchmesser eines breiten Spalts nach Gleichung (3.19) zu

$$Re_M = \frac{\rho u_0 4d_{yz}(r)}{\eta}, \quad (6.8)$$

wobei hier wieder nur das letzte Viertel der Mischlänge bei konstanter Filmdicke betrachtet wird. Mit Ausnahme des FIJR liegen bei allen Mischsystemen die Reynolds-Zahlen über  $500$  und erreichen beim Statischen Mischer sogar Werte über  $6000$ . Trotz der starken Viskositäts-erhöhung während der Fällungsreaktion, liegt dort also mit hoher Wahrscheinlichkeit in

den meisten Fällen eine turbulente Strömung vor, die den Mischprozess durch konvektiven Stofftransport bestimmt. Beim FIJR hingegen liegen bis auf den ersten Wert alle unter 100. Dort sollte also eine laminare Strömung vorliegen, bei der praktisch nur diffusive Mischung stattfindet. Aufgrund der freien Mischungsstelleroberfläche fehlen jedoch die gegenüber den Trägheitskräften sehr hohen Reibungskräfte durch Haftreibung an Reaktorwänden, die bei Mikroreaktoren die Laminarströmung bedingen.<sup>[104]</sup> Außerdem induziert die Partikelausfällung vermutlich zusätzliche Turbulenzen, so dass die Querdiffusion mit hoher Wahrscheinlichkeit von Mischungswirbeln überlagert wird, die dann zusammen zu dem beobachteten zweistufigen Kristallitgrößenverlauf führen.



**Abbildung 6.17:** Auftragung der Mittelwerte der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  aller untersuchten Mischsysteme gegen **a)** die Eduktflussrate  $Q_E$ , **b)** die Eduktflussgeschwindigkeit  $v_E$ , **c)** die kinetische Energiedichte  $e_{kin,EZ}$  sowie **d)** die Reynolds-Zahl im Mischkanal  $Re_M$ .

Nach Jähnisch et. al.<sup>[105]</sup> gilt für einen diffusiven Mischer grundsätzlich, dass ein kleiner Querschnitt eines Kanals bei einer konstanten Mischerlänge die Voraussetzung zu einer Verbesserung der Mischqualität wegen der geringeren Diffusionslänge ist. Dies führt zu einem Übergang von der rein konvektiven zur diffusiven Mischung mit kurzer Verweilzeit und engem Verweilzeitverhalten (Übergang der breiten parabolischen Geschwindigkeitsverteilung zur engen Verteilung einer Pfropfenströmung) aufgrund der Querdiffusion. Die technischen Konsequenzen wären eine Reduzierung der Kanaldurchmesser bzw. eine Verringerung der



Schichtdicken der zu mischenden Fluide (z.B. Multilaminationsmischer) oder aber die Erhöhung der Austauschflächen durch Wirbelbildung. Nach Kockmann et. al.<sup>[106]</sup> ist es aber ebenso wichtig, neben der Kenntnis zur Mischcharakteristik möglichst hohe Durchsätze und Massenflüsse bei tolerierbaren Druckverlusten zu realisieren. Diese Bedingungen erfüllt der FIJR sehr gut. Bedingt durch den freien Mischungssteller kommt es zu einer starken Erhöhung des Oberfläche/Volumen-Verhältnisses mit sehr dünner Schichtdicke bei akzeptabler Produktflussrate ( $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) ohne Komplikationen bei der Förderung und ohne Ablagerungen von Reaktionsprodukten, die zur Verblockung des Reaktors führen können. Zudem gibt es keine Rückvermischung der Reaktionsmischung mit den Eduktlösungen,<sup>[107]</sup> die zu einer Erhöhung der Kristallitgröße führen würde, da der Schenkelwinkel so gewählt wurde, dass die Reaktionsmischung kontinuierlich zur Seite und nach unten abgeleitet wird. Zusammen mit der niedrigen Damköhler-Zahl führt dies zu einer sehr gleichmäßigen Mischung mit sehr hoher Übersättigung mit dem Ergebnis sehr kleiner Kristallitgrößen mit schmaler Streuungsspannweite in hoher Reproduzierbarkeit.

Bei der benutzten Grundeinstellung scheint jedoch auch hier die minimal mögliche Kristallitgröße erreicht zu sein, da diese ab  $500 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  wieder ansteigt aufgrund der beginnenden Instabilität des Mischungsstellers. Daher wird nach Optimierung des Fördersystems in Kapitel 6.1.3 der Einfluss verschiedener Grundeinstellungen auf die damit erhaltene Kristallitgröße in Kapitel 6.1.4 untersucht.

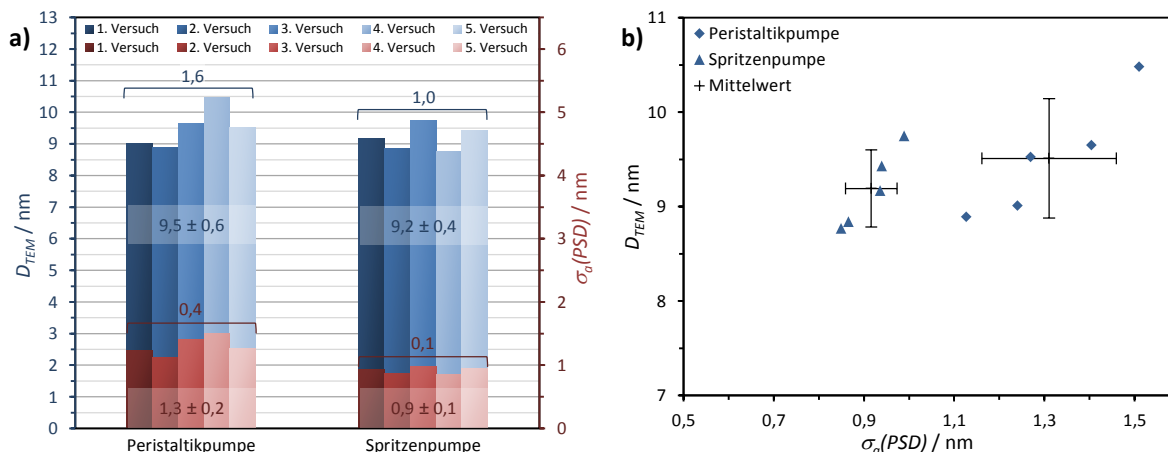
### 6.1.3 Fördersystem

Zur Herstellung kleiner Partikel mit schmaler Größenverteilung ist eine hohe und sowohl örtlich als auch zeitlich gleichmäßige Übersättigung erforderlich. Daher muss auch die dafür erforderliche hohe Flussgeschwindigkeit möglichst konstant sein. Aus diesem Grund wird nachfolgend zur Optimierung des Fördersystems die Auswirkung der Pumpenpulsation auf die erhaltenen Partikelgrößen untersucht.

#### **Spritzenpumpen**

Der Einfluss der Pulsation der bisher verwendeten Peristaltikpumpen wird durch Vergleich mit pulsationsfreien Spritzenpumpen und Untersuchung der Zinkoxid-Partikelgrößen mittels TEM-Analyse nach Kapitel 5.2 bestimmt. Aufgrund der geringen Förderleistung der Spritzenpumpen werden die im vorangegangenen Kapitel durchgeführten 5 Versuche mit dem Mikroreaktor bei einer Eduktflussrate von  $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  wiederholt (50 mL Reaktionsmischung). In Abbildung 6.18 a sind die mittleren Partikelgrößen  $D_{TEM}$  sowie die entsprechenden Standardabweichungen der Partikelgrößenverteilungen  $\sigma_a(PSD)$  als Säulendiagramm dargestellt zusammen mit Mittelwert  $\bar{x}_a$ , Streuungsspannweite  $R$  und Standardabweichung  $\sigma_a$ . In Abbildung 6.18 b sind die Partikelgrößen  $D_{TEM}$  gegen die Standardabweichungen  $\sigma_a(PSD)$  aufgetragen zusammen mit Mittelwert und Standardabweichung. Die konstante Eduktförderung durch die Spritzenpumpe führt beim Mittelwert und der Spannweite der

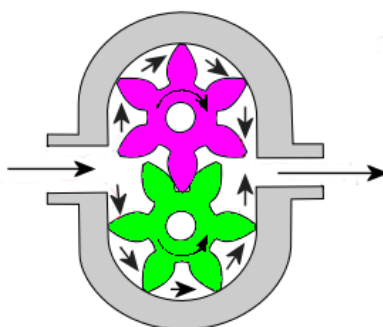
Partikelgröße zu einer leichten Reduzierung von 9,5 auf 9,2 nm bzw. 1,6 auf 1,0 und damit zu einer weiteren Erhöhung der Reproduzierbarkeit. Aber auch die PSDs werden mit einer Reduzierung der mittleren Standardabweichung von 1,3 auf 0,9 schmäler und führen damit zu einer Steigerung der Lagerfähigkeit, da die Ostwaldreifung zurück gedrängt wird, die umso größer ist je breiter die PSD ist.



**Abbildung 6.18:** a) Säulendiagramm (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Partikelgrößen  $D_{TEM}$  und der Standardabweichungen der Partikelgrößenverteilungen  $\sigma_a(PSD)$ , erhalten aus jeweils 5 Synthesen mittels Mikroreaktor und Peristaltikpumpe bzw. Spritzenpumpe bei  $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  Eduktflussrate. b) Auftragung der entsprechenden Partikelgrößen  $D_{TEM}$  gegen die Standardabweichungen der Partikelgrößenverteilungen  $\sigma_a(PSD)$  (mit Mittelwert und Standardabweichung).

### Zahnradpumpen

Auf Grundlage der besseren Ergebnisse mit der Spritzenpumpe werden im Rahmen der BMWi-Fördermaßnahme zwei pulsationsarme Zahnradpumpen MCP-Z Process von Ismatec mit Hastelloy-Pumpenkopf angeschafft (Abbildung 6.19).

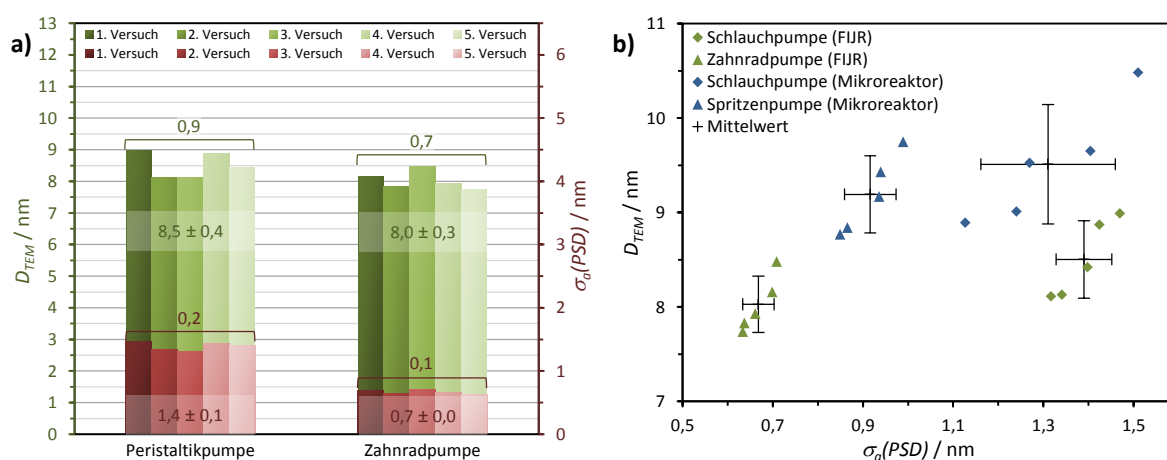


**Abbildung 6.19:** Schematische Darstellung<sup>[108]</sup> der Funktionsweise der Zahnradpumpe zur pulsationsarmen Eduktförderung.

Darin laufen zwei nebeneinander in einem Gehäuse liegende Zahnräder in der Rotationsbewegung aufeinander zu und greifen ineinander, so dass die Eduktlösung in den Räumen zwischen den Zähnen und dem gewölbten Gehäuse transportiert wird. Durch die Flankengeo-

metrie der ineinander greifenden Zahnräder ergibt sich eine gleichmäßige nahezu pulsationsfreie Pumpenförderung mit hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit bei einer Flussrate von 38 bis 3840 mL·min<sup>-1</sup>. Jedoch entstehen durch den Spalt zwischen den Zahnradsitzen und der Gehäusewand Leckströme, die nur einen geringen Differenzdruck von maximal 3,5 bar zulassen. Aufgrund der konstanten Prozessbedingungen und des geringen Druckverlusts, stellt dies beim FIJR jedoch kein Problem dar.

Zur Untersuchung des Einflusses der verringerten Pulsation auf den Mischprozess beim FIJR und der damit erhaltenen Zinkoxid-Partikelgrößen werden die bereits im vorangegangenen Kapitel 6.1.2 durchgeführten 5 Versuche bei einer Eduktflussrate von 500 mL·min<sup>-1</sup> mit beiden Fördersystemen wiederholt (100 mL Reaktionsmischung). In Abbildung 6.20 a sind die Partikelgrößen  $D_{TEM}$  und Standardabweichungen der Partikelgrößenverteilungen  $\sigma_a(PSD)$  dargestellt und in Abbildung 6.20 b sind die Mittelwerte gegeneinander aufgetragen zusammen mit den Ergebnissen vom Mikroreaktor. Zunächst fällt auf, dass beim FIJR mit der Peristaltikpumpe die Partikelgrößen zwar kleiner als beim Mikroreaktor sind, die PSDs jedoch breiter sind. Dies liegt vermutlich an der kleineren Peristaltikpumpe mit geringerem pulsierendem Volumen, die bei letzterem eingesetzt wurde. Mit der Zahnradpumpe werden jedoch deutlich schmalere PSDs mit einer mittleren Standardabweichung von nur 0,7 nm erhalten und auch die mittlere Partikelgröße nimmt noch einmal von 8,5 auf 8,0 nm ab.



**Abbildung 6.20:** a) Säulendiagramm (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Partikelgrößen  $D_{TEM}$  und der Standardabweichungen der Partikelgrößenverteilungen  $\sigma_a(PSD)$ , erhalten aus jeweils 5 Synthesen mittels FIJR und Peristaltikpumpe bzw. Zahnradpumpe bei 500 mL·min<sup>-1</sup> Eduktflussrate. b) Auftragung der entsprechenden Partikelgrößen  $D_{TEM}$  gegen die Standardabweichungen der Partikelgrößenverteilungen  $\sigma_a(PSD)$  (mit Mittelwert und Standardabweichung).

Die Zahnradpumpen sind also sehr gut geeignet, auch bei hohen Flussraten die fluidmechanischen Bedingungen und damit die Konzentrationsprofile der Edukte im Reaktionsraum definiert und konstant zu halten und somit kleine Partikel mit schmaler PSD in hoher Reproduzierbarkeit herzustellen.

## 6.1.4 Syntheseparameter

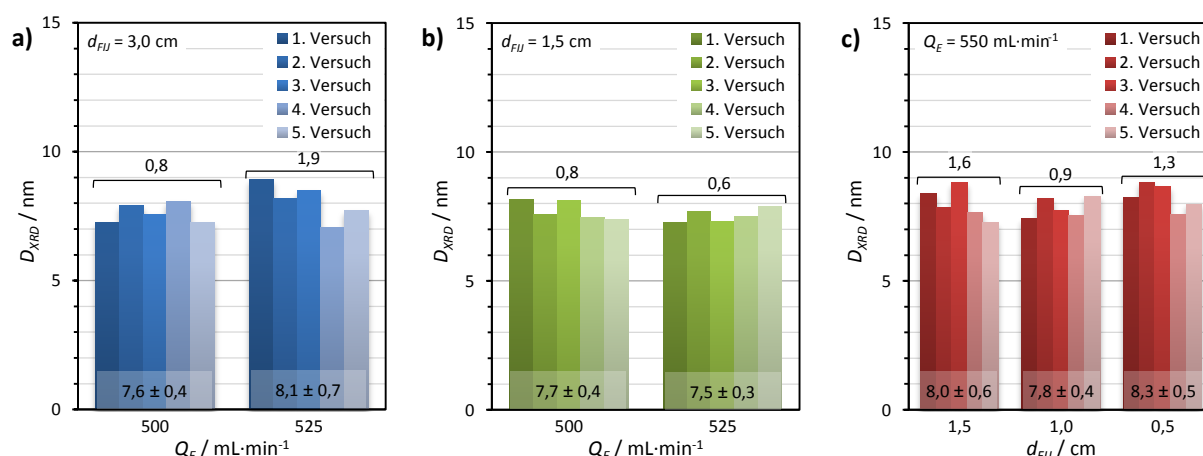
Nach der Optimierung des Mischungs- und Fördersystems in den beiden vorangegangenen Kapiteln werden nun die Syntheseparameter hinsichtlich der Zinkoxid-Nanopartikelgröße und Größenverteilung untersucht. Da beim Freistrahlkollisionsreaktor eine Reinigung von Produkt oder Nebenprodukt zwischen den Synthesen nicht notwendig ist, können einfach und schnell mehrere Synthesen hintereinander in beliebiger Ansatzgröße mit den zuverlässig und pulsationsarm fördernden Zahnradpumpen durchgeführt werden.

### Geometrie des Freistrahlkollisionsreaktors

Um den Einfluss der Geometrie des FIJR zu bestimmen, werden die beiden Parameter Freistrah-Abstand und -Winkel der Grundeinstellung, mit der die Versuche in den vorangegangenen Kapiteln durchgeführt wurden, systematisch variiert.

#### Freistrah-Abstand

Zunächst wird der Freistrah-Abstand  $d_{FIJ}$ , also die horizontale Entfernung der Kapillarenöffnungen, von 3 auf 1,5 cm halbiert. Es werden jeweils 5 Versuche (50 mL Reaktionsmischung) mit einer Eduktflussrate von 500 und 525 mL·min<sup>-1</sup> bei 3 bzw. 1,5 cm durchgeführt. Bei 3 cm Freistrah-Abstand wird bei 525 mL·min<sup>-1</sup> vereinzelt ein Kollabieren des Mischungstellers beobachtet, so wie schon in Kapitel 6.1.2 bei den FIJR-Versuchen mit der Peristaltikpumpe. Dies erklärt auch die höheren Werte für die Kristallitgrößen im Vergleich zu denen bei 500 mL·min<sup>-1</sup> (Abbildung 6.21 a). Bei einem Abstand von 1,5 cm bleibt der Mischungsteller dagegen auch bei einer Flussrate von 525 mL·min<sup>-1</sup> stabil und es werden vergleichbare Werte für die Kristallitgrößen wie bei 500 mL·min<sup>-1</sup> erhalten (Abbildung 6.21 b).



**Abbildung 6.21:** Säulendiagramme (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$ , erhalten aus jeweils 5 Synthesen mittels FIJR bei einer Eduktflussrate  $Q_E$  von 500 bzw. 525 mL·min<sup>-1</sup> und einem Freistrah-Abstand von **a)** 3,0 cm bzw. **b)** 1,5 cm sowie **c)** bei 550 mL·min<sup>-1</sup> Eduktflussrate und 1,5, 1,0 bzw. 0,5 cm Abstand.

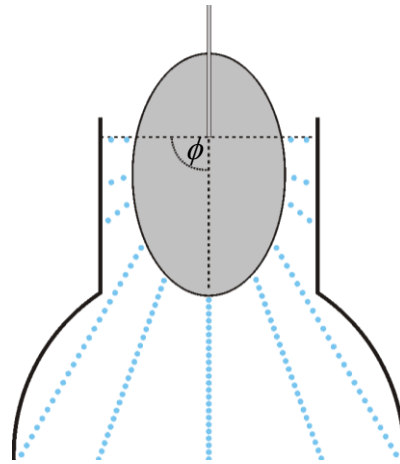
Die Grenze der Mischungsteller-Stabilität ist also offenbar noch nicht erreicht, und daher werden jeweils 5 Versuche (50 mL Reaktionsmischung) mit einer Flussrate von  $550 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  durchgeführt, wobei der Freistrah-Abstand von 1,5 über 1 bis auf 0,5 cm reduziert wird (Abbildung 6.21 c). Hier treten die Instabilitäten bei 1,5 cm zwar erneut auf, bei 1 cm sind diese aber wieder verschwunden und es werden ähnlich gute Werte für die Kristallitgrößen wie bei den Versuchen mit  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  erhalten. Bei einem Abstand von 0,5 cm erhöhen sich die Kristallitgrößen und ihre Streuung dann wieder, obwohl der Mischungsteller stabil ist.

Eine Erklärung bieten die Untersuchungen von Erni et. al.<sup>[96]</sup>, bei denen eine Verstärkung der Mischsteller-Instabilität bei Erhöhung der horizontalen Distanz der Zuleitungsöffnungen beobachtet wurde. Als Ursache werden dort Plateau-Rayleigh-Instabilitäten angeführt, die an der Oberfläche der Freistrahlen durch Wechselwirkung mit der Umgebungsluft entstehen, noch bevor die Strahlen miteinander kollidieren. Diese Störungen werden weiter in den Mischungsteller transportiert und können dann dort zur vorzeitigen Fragmentierung des Mischungstellers führen. Bei zu geringem Abstand wiederum kann sich vermutlich das hyperbolische Profil des Mischungstellers nicht richtig ausbilden und es kommt zu den schlechteren Mischungsergebnissen bei 0,5 cm. Auch bei 1 cm wird keine Verbesserung im Vergleich zur Flussrate  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  erhalten. Offensichtlich überwiegt die Abnahme der Verweilzeit durch die höhere Fließgeschwindigkeit bei den höheren Flussraten gegenüber der Abnahme der Diffusionszeit durch die geringere Schichtdicke im Außenbereich des größeren Mischungstellers. Die Fragmentierung gewinnt also die Oberhand über die Fließgeschwindigkeit und eine weitere Optimierung der Kristallitgröße durch Erhöhung der Flussrate und/oder Verringerung des Freistrah-Abstands ist an dieser Stelle nicht möglich. Nachfolgend wird daher eine Flussrate von  $525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  mit erhöhtem Durchsatz und ein Freistrah-Abstand von 1,5 cm mit verbesserter Stabilität bei ungestörter Ausbildung des Mischungstellers verwendet.

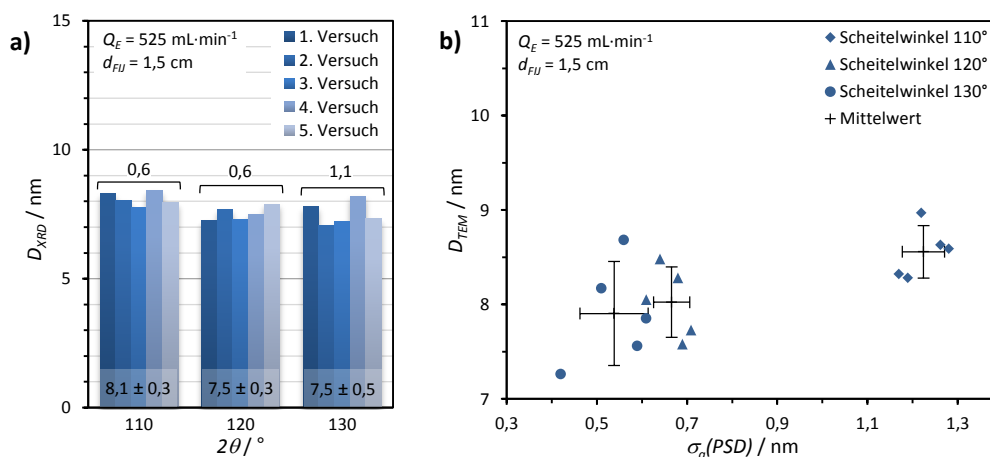
### Freistrah-Kollisionswinkel

Als nächstes wird der Kollisions- bzw. Scheitelwinkel  $2\theta$  von  $120^\circ$  bei der Grundeinstellung erniedrigt bzw. erhöht. Ab etwa  $130^\circ$  kommt es am Mischstellerrand auch oberhalb des Kollisionszentrums, also bei einem Azimutalwinkel  $\phi$  größer  $90^\circ$ , zur Ablösung von Tropfen, wodurch die Abführung des Reaktionsgemisches ohne Rückvermischung mit den Eduktlösungen nicht mehr kontrolliert werden kann (Abbildung 6.23). Daher werden jeweils 5 Versuche (50 mL Reaktionsmischung) mit einer Flussrate von  $525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , einem Freistrah-Abstand von 1,5 cm und einem Scheitelwinkel von  $110^\circ$  bzw.  $130^\circ$  durchgeführt und mit den Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  sowie den Partikelgrößen  $D_{TEM}$  und den Standardabweichungen der Partikelgrößenverteilungen  $\sigma_d(PSD)$  bei  $120^\circ$  verglichen (Abbildung 6.23). Obwohl der Mischungsteller bei  $110^\circ$  Scheitelwinkel etwas in die Länge gestreckt wird und damit auch eine geringere Dicke erreichen müsste, werden größere Kristallite erhalten. Bei  $130^\circ$  werden die seitlichen Bereiche etwas gestreckt auf Kosten der Mischungstellerausdehnung unterhalb

des Kollisionszentrums, und es werden etwa gleiche Kristallitgrößen wie bei 120 ° erhalten. Mit zunehmendem Scheitelwinkel kommt es bei den Partikelgrößen zwar zu einer deutlichen Erhöhung der Streuung über die 5 Versuche, die Partikelgrößenverteilungen der einzelnen Versuche werden dagegen jedoch signifikant schmaler.



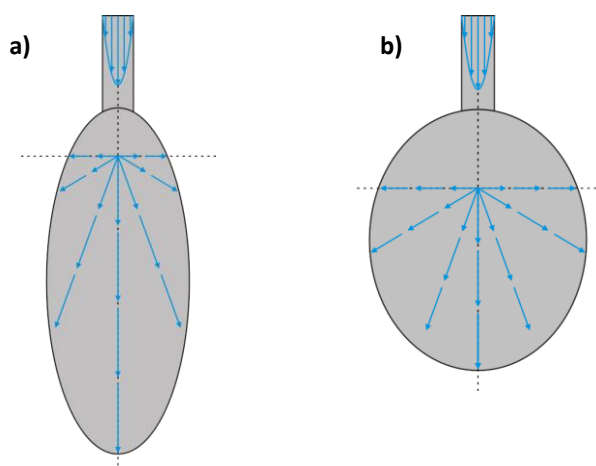
**Abbildung 6.22:** Schematische Darstellung des Mischungstellers mit dem Azimutalwinkel  $\phi$ , unter dem die fragmentierten Tropfen ausgeschleudert werden.



**Abbildung 6.23: a)** Säulendiagramm (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$ , erhalten aus jeweils 5 Synthesen mittels FIJR ( $Q_E = 525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $d_{FIJ} = 1,5 \text{ cm}$ ) bei einem Freistrah-Kollisionswinkel von 110, 120 bzw. 130 °. **b)** Auftragung der entsprechenden Partikelgrößen  $D_{TEM}$  gegen die Standardabweichungen der Partikelgrößenverteilungen  $\sigma_{\sigma}(PSD)$  (mit Mittelwert und Standardabweichung).

Choo et. al.<sup>[92]</sup> sowie Li et. al.<sup>[93]</sup> untersuchten die Abhängigkeit der Eigenschaften des Flüssigkeitsfilms vom Kollisionswinkel mittels Laser-Doppler-Anemometrie (LDA bzw. LDV, Laser Doppler velocimetry) sowie Hochgeschwindigkeitskameratechnik. Danach wird das parabolische Geschwindigkeitsprofil des Freistrahls vor der Kollision (vgl. Kapitel 3.3.3) unterschiedlich stark über die Mischungstellerfläche verteilt, je nach Kollisionswinkel. Bei Verkleinerung des Scheitelwinkels wird die höhere Geschwindigkeit des Freistrahlkerns überwiegend zu kleinen Azimutalwinkeln hin abgeleitet und das Aspektverhältnis nimmt zu (Abbildung 6.24 a). Bei Vergrößerung des Scheitelwinkels wird die höhere Geschwindigkeit

des Freistrahlsentrums gleichmäßiger über die Azimutalwinkel verteilt und das Aspektverhältnis nimmt ab (Abbildung 6.24 b). Dadurch werden auch die Mischungsverhältnisse im gesamten Mischungssteller einheitlicher mit dem Ergebnis einer schmaleren PSD, folglich geringerem Ostwald-Wachstum und somit kleineren resultierenden Partikelgrößen. Allerdings wird bei  $120^\circ$  eine wesentlich geringere Streuung der mittleren Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  und Partikelgrößen  $D_{TEM}$  erhalten, vermutlich aufgrund der höheren Stabilität des Mischungsstellers gegen äußere Einflüsse. Daher wird dieser Scheitelwinkel bei der weiteren Untersuchung der Einflussfaktoren auf Grundlage der Kristallitgrößen beibehalten.



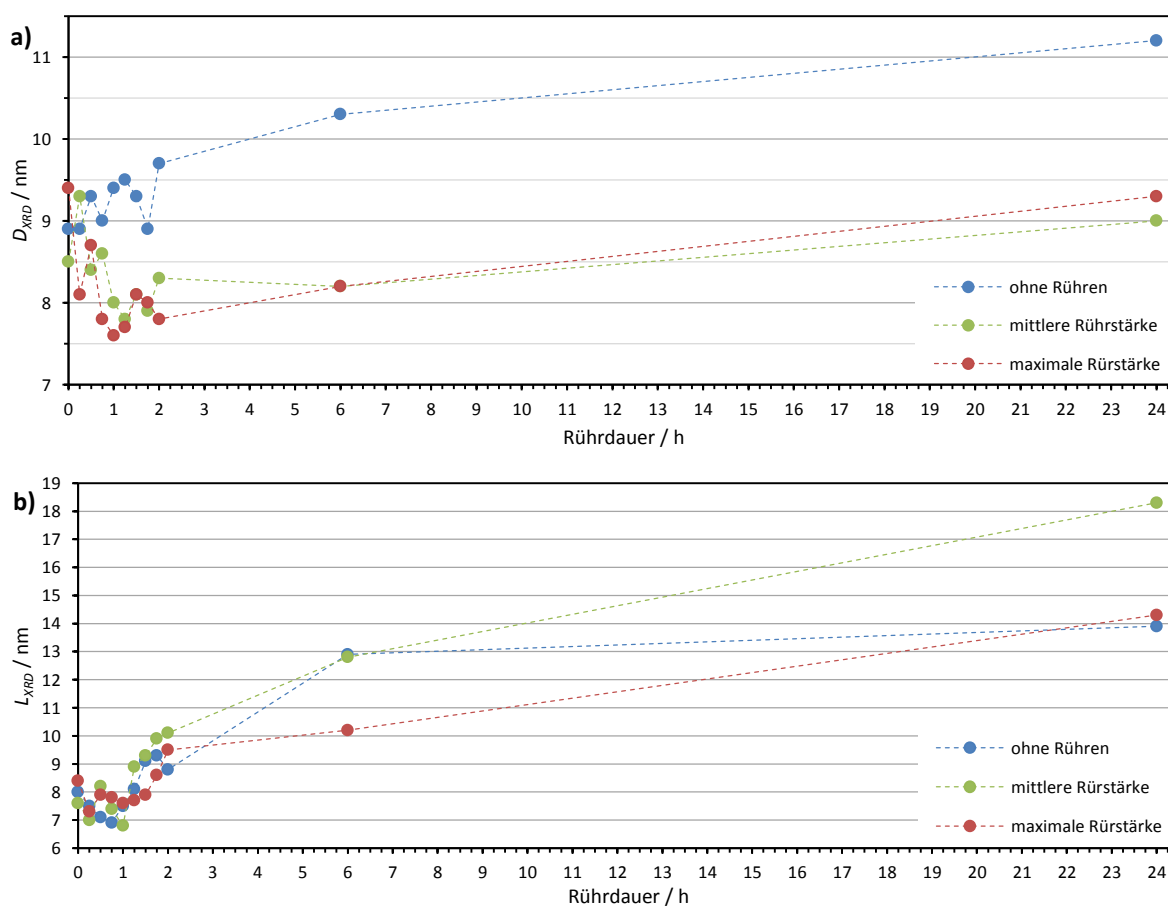
**Abbildung 6.24:** Schematische Darstellung (nach [92]) der Verteilung der Geschwindigkeitsvektoren aus dem parabolischen Profil des Freistrahls über den Mischungssteller bei **a)** kleinem Scheitelwinkel und **b)** großem Scheitelwinkel.

### **Rührstärke und Rührdauer**

In allen vorangegangenen Synthesen wird gemäß der Vorgehensweise, wie sie im Patent von Hempelmann et al.<sup>[2]</sup> beschrieben ist, nach der Fällung noch 1 h gerührt (Kapitel 4.2.1) bzw. geschüttelt (Kapitel 4.2.2). Da für eine industrielle Herstellung auch die Syntheszeit einen signifikanten Kostenfaktor darstellt, wird nachfolgend der Einfluss der Rührdauer nach der Fällung untersucht. Es wird eine Synthese mittels FIJR durchgeführt, wobei die Reaktionsmischung in 3 Aliquote zu je 200 mL aufgeteilt wird und dann entweder gar nicht, bei mittlerer oder bei maximaler Rührleistung mittels Magnetrührer gerührt wird. Zur Bestimmung der Kristallitgröße wird direkt nach der Fällung und dann alle 15 min während den ersten 2 Stunden sowie nach 6 und 24 h eine Probe von 10 mL entnommen und aufgearbeitet. Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, wird neben dem mittleren Kristallitdurchmesser  $D_{XRD}$  in kristallographischer a,b-Richtung zusätzlich auch die mittlere Säulenlänge  $L_{XRD}$  in kristallographischer c-Richtung bestimmt, in der es selektiv zu elongiertem Wachstum der Zinkoxidnanopartikel kommen kann.<sup>[56,67-69]</sup>

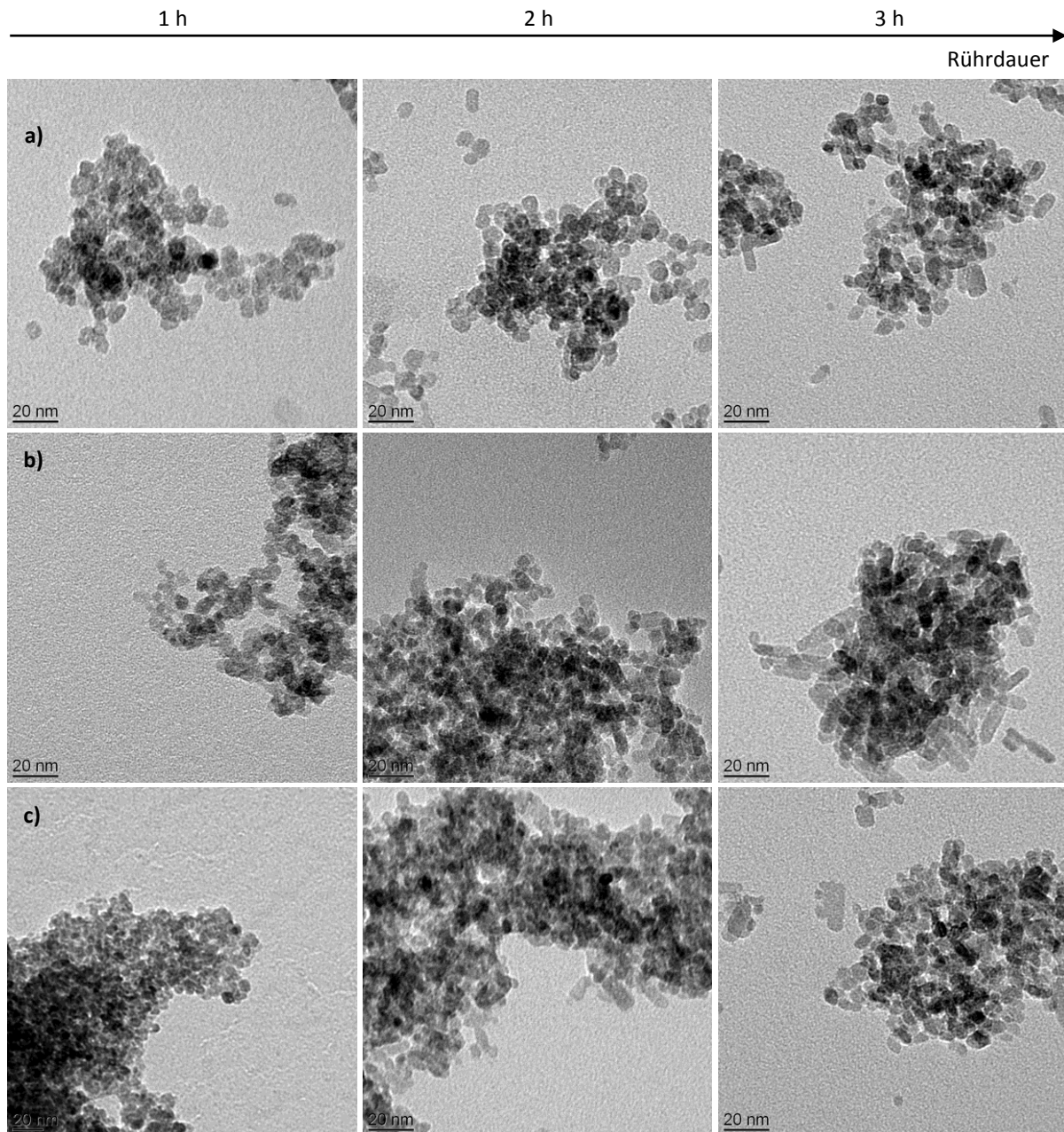
In Abbildung 6.25 a sind die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  zusammen gefasst und gegen die Rührdauer aufgetragen. Direkt nach der Fällung werden mit 8,9, 8,5 und 9,4 nm relativ große Kristallite erhalten. Während der nächsten 75 bzw. 60 min kommt es bei den Synthesen mit Rühr-

rung dann zu einer signifikanten Abnahme der Kristallitgröße auf ein Minimum von 7,8 und 7,6 nm. Danach steigt die Kristallitgröße nur langsam wieder an bis auf einen gemeinsamen Wert von 8,2 nach 6 h und schließlich 9,0 und 9,3 nm nach 24 h. Bei der Synthese ohne Rührung findet keine Abnahme der Kristallitgröße statt, und es wird der größte Wert bei 6 und 24 h mit 10,3 und 11,2 nm erhalten. Bezüglich der Kristallitgröße sollte die Reaktionsmischung nach der Fällung also noch mindestens 60 min bei hoher Rührleistung gerührt werden. Die Größenabnahme kann dadurch erklärt werden, dass die Kondensationsreaktion nach der Fällung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Wie in Kapitel 3.3.4 ausgeführt reagiert dabei Zinkhydroxid zu Zinkoxid unter Abspaltung von Wasser, das sich an der Partikeloberfläche anreichert und dadurch eine netzwerkartige Agglomeration der Partikel durch die Ethanol-Lösung bewirkt. Dies erklärt auch die beobachtete erhöhte Viskosität bei der Fällung, die sich bei Scherung wieder irreversibel zurück bildet. Das Rühren der Reaktionsmischung unterstützt auf diese Weise die Desorption des Wassers von der Partikeloberfläche und die Kondensationsreaktion des Zinkoxids. Wird jedoch nicht lange oder stark genug gerührt, kommt es bei der nachfolgenden Aufarbeitung offenbar zur Aggregation und/oder Ostwald-Reifung durch den reaktiven Zinkhydroxid-Anteil.



**Abbildung 6.25:** Auftragung der a) Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  und b) Säulenlängen  $L_{XRD}$  gegen die Rührdauer nach der Fällung mittels FIJR ( $Q_E = 525 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $d_{FIJ} = 1,5 \text{ cm}$ ,  $2\theta = 120^\circ$ ), wobei die Reaktionsmischung entweder nicht, bei mittlerer oder bei maximaler Rührleistung gerührt wird.





**Abbildung 6.26:** TEM-Aufnahmen nach 1, 2 und 6 h Rührdauer der Reaktionsmischung nach der Fällung mittels FIJR ( $Q_E = 525 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $d_{FIJ} = 1,5 \text{ cm}$ ,  $2\theta = 120^\circ$ ), wobei entweder **a)** nicht, **b)** bei mittlerer oder **c)** bei maximaler Rührleistung gerührt wird.

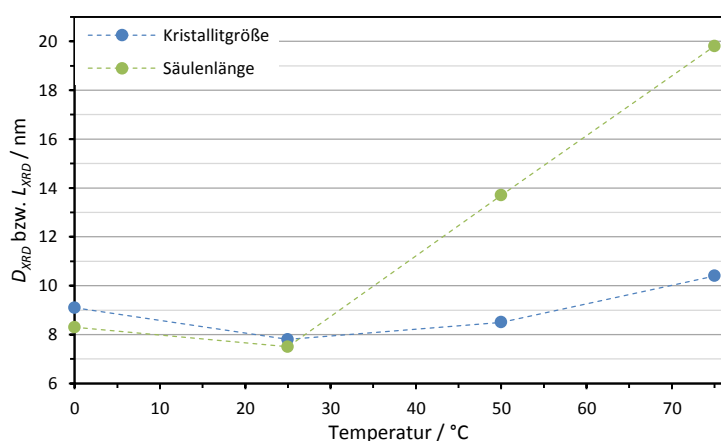
Bei den Säulenlängen  $L_{XRD}$  in Abbildung 6.25 b sind in den ersten 60 bzw. 90 min keine Anzeichen für ein elongiertes Wachstum zu erkennen. Dann steigt die Säulenlänge bei den Synthesen mit Rührung jedoch deutlich an auf einen Wert von 10,1 und 9,5 nm nach 2 h, bis nach 24 h schließlich 18,3 und 13,3 nm erreicht sind. Bei mittlerer Rührstärke ist das elongierte Wachstum also deutlich stärker ausgeprägt als bei hoher Rührstärke. Bei der Synthese ohne Rührung kommt es erst nach 6 h zu einem signifikanten elongierten Wachstum, das dann auch wieder abnimmt. Pacholski et. al.<sup>[56]</sup> untersuchten das Wachstum von Zinkoxid-Nanostäben mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie. Danach kommt

es zu einer bevorzugten Anlagerung einzelner Zinkoxidnanopartikel mit bestimmten kristallographischen Oberflächen zueinander. Dadurch lagern sich einzelne Partikel perlenkettenartig zusammen, wobei die Gitterebenen nahezu perfekt zueinander und entlang der kristallographischen c-Achse ausgerichtet sind. Als Ursache wird die unterschiedliche Fähigkeit bestimmter Kristallflächen zur Adsorption von Ionen angenommen. In dieser Konfiguration wachsen die Partikel dann zusammen und es werden Nanostäbe erhalten, die fast alle in c-Richtung elongiert sind.

Offensichtlich ist dieser Mechanismus am stärksten bei einer mittleren Rührgeschwindigkeit ausgeprägt, da dann durch die Wasserdesorption eine schnelle Ausbildung der Zinkoxid-Kristallflächen gewährleistet ist, und die Konvektion nicht zu stark ist, so dass sich die Partikel ausrichten und zusammen wachsen können. Dies kann auch durch TEM-Aufnahmen belegt werden (Abbildung 6.26), wobei deutlich wird, dass bei allen Synthesen nach 1 h nur sphärische Partikel vorliegen. Nach 2 h beginnt bei den gerührten Synthesen dann das elongierte Wachstum, das nach 6 h bei allen Synthesen zu beobachten ist. Daher wird nachfolgend die ursprüngliche Vorgehensweise beibehalten, und es wird nach der Fällung noch 1 h bei möglichst hoher Rührleistung rühren gelassen, um so die kleinsten Partikel zu erhalten und elongiertes Wachstum zu verhindern.

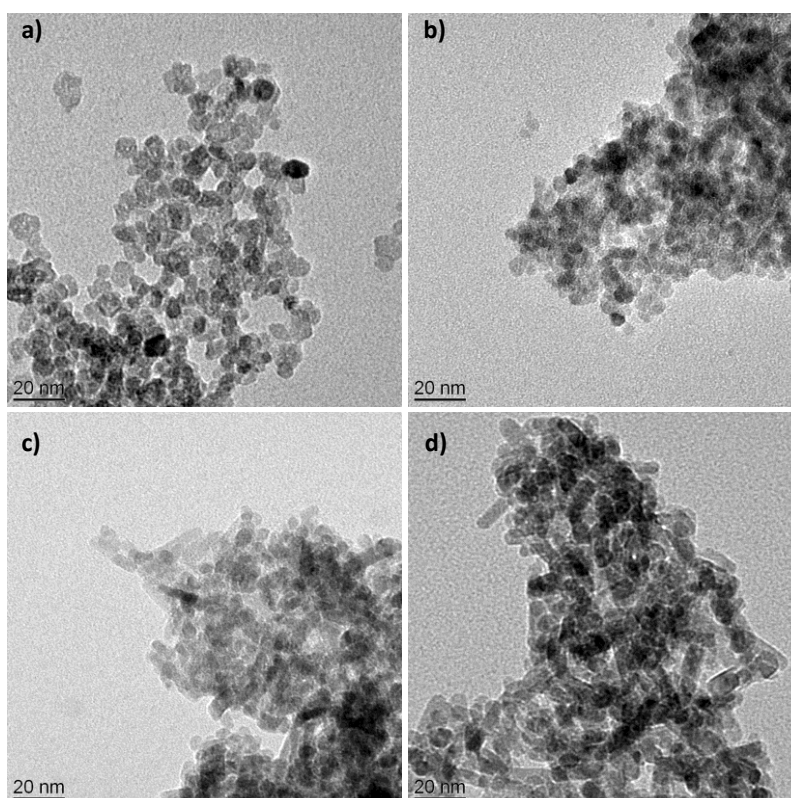
## Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wird bei einer Synthese mittels FIJR überprüft, deren Reaktionsmischung in 4 Aliquote (100 mL) aufgeteilt wird und dann bei 0, 25, 50 und 75 °C für 1 h bei maximaler Rührleistung mittels Magnetrührer gerührt wird. In Abbildung 6.27 sind die erhaltenen Kristallitdurchmesser  $D_{XRD}$  und Säulenlängen  $L_{XRD}$  gegen die Temperatur aufgetragen.



**Abbildung 6.27:** Auftragung der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  und Säulenlängen  $L_{XRD}$  gegen die Temperatur (0, 25, 50 und 75 °C), bei der die Reaktionsmischung für 1 h bei maximaler Rührleistung gerührt wird, die mittels FIJR ( $Q_E = 525 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $d_{FIJ} = 1,5 \text{ cm}$ ,  $2\theta = 120^\circ$ ) hergestellt wird.

Die kleinsten Kristallitgrößen mit 7,8 und 8,5 nm werden bei 25 und 50 °C erhalten. Bei 0 und 75 °C werden dagegen mit 9,1 und 10,4 nm signifikant höhere Werte erhalten. Vermutlich ist bei der niedrigen Temperatur die im vorangegangenen Abschnitt angesprochene Wasserdesorption kinetisch gehemmt, und bei der hohen Temperatur wird offensichtlich die Kinetik des Kristallitwachstums beschleunigt. Dies spiegelt sich auch in der Säulenlänge wieder, die bei 50 und 75 °C mit 13,7 und 19,8 nm weit über der Kristallitgröße liegt, so dass von einem starken elongierten Wachstum ausgegangen werden kann. Die Zunahme der Kristallitgröße bei niedriger und hoher Temperatur sowie die Nanostabbildung bei hoher Temperatur werden auch durch die entsprechenden TEM-Aufnahmen bestätigt (Abbildung 6.28).



**Abbildung 6.28:** TEM-Aufnahmen nachdem die Reaktionsmischung, die mittels FJR ( $Q_E = 525 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $d_{FJR} = 1,5 \text{ cm}$ ,  $2\theta = 120^\circ$ ) hergestellt wird, für 1 h bei maximaler Rührleistung und **a)** 0, **b)** 25, **c)** 50 bzw. **d)** 75 °C gerührt wird.

Nachfolgend werden die Synthesen also weiterhin bei Raumtemperatur durchgeführt, da so die kleinsten Partikel erhalten werden. Bei größeren Ansätzen muss während der Rührung nach der Fällung jedoch auf eine ausreichende Temperierung der exothermen Reaktion geachtet werden, um elongiertes Wachstum zu verhindern. Allerdings sollte eine zu starke Kühlung vermieden werden, da dies wiederum zu Kristallitwachstum führen kann.

### ***OH/Zn-Stöchiometrie***

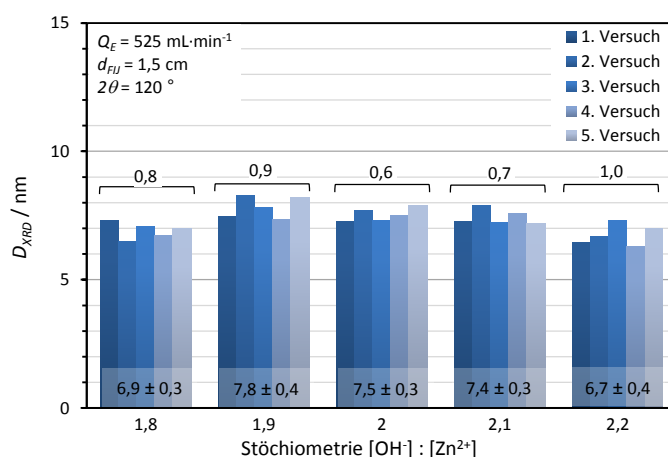
Als letzter Punkt bei den Syntheseparametern werden die Auswirkungen von Abweichungen von der idealen Stöchiometrie der Fällungsreaktion von  $\text{Zn}^{2+} : \text{OH}^-$  gleich 1 : 2 auf die ZnO-

Nanopartikelgröße untersucht. Die für die jeweiligen stöchiometrischen Abweichungen erforderlichen Konzentrationen der Edukte, bezogen auf die Reaktionsmischung, sind in Tabelle 6.1 zusammen gefasst.

**Tabelle 6.1:** Zusammenfassung der molaren stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte mit den entsprechenden Konzentrationen der Edukte bezogen auf das Volumen der Reaktionsmischung.

$[\text{OH}^-] : [\text{Zn}^{2+}]$	$[\text{OH}^-] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$[\text{Zn}^{2+}] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
1,8	1,000	0,550
1,9	1,000	0,525
2	1,000	0,500
2,1	1,050	0,500
2,2	1,100	0,500

Die theoretische Ausbeute an ZnO wird bei allen Stöchiometrien entsprechend der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup> bei  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  gehalten. Es werden jeweils 5 Versuche (50 mL Reaktionsmischung) mit  $\text{ZnCl}_2$ -Überschuss bei einem  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis von 1,9 und 1,8 sowie mit NaOH-Überschuss bei einem  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis von 2,1 und 2,2 durchgeführt und mit dem Mittelwert der Kristallitgrößen  $D_{\text{XRD}}$  von 7,5 nm beim idealen Verhältnis verglichen (Abbildung 6.29). Sowohl beim  $\text{Zn}^{2+}$ - als auch beim  $\text{OH}^-$ -Überschuss werden bei den geringeren Abweichungen mit den Verhältnissen 1,9 und 2,1 keine signifikanten Unterschiede in der Kristallitgröße gegenüber der idealen Stöchiometrie erhalten. Bei den Verhältnissen 1,8 und 2,2 werden mit 6,9 und 6,7 nm jedoch kleinere mittlere Kristallitgrößen erhalten.



**Abbildung 6.29:** Säulendiagramm (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Kristallitgrößen  $D_{\text{XRD}}$ , erhalten aus jeweils 5 Synthesen mittels FIJR ( $Q_E = 525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $d_{\text{FJJ}} = 1,5 \text{ cm}$ ) bei einem  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis von 1,8, 1,9, 2, 2,1 und 2,2, wobei die theoretische ZnO-Ausbeute konstant bei  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  gehalten wird.

Ähnliche Beobachtungen machten Viswanatha et al.<sup>[109]</sup> sowie Santra et al.<sup>[57]</sup> bei ihren Untersuchungen, wenn die  $\text{Zn}^{2+}$ -Konzentration konstant gehalten, und die  $\text{OH}^-$ -Konzentration variiert wurde. Als Ursache der geringeren ZnO-Partikelgrößen bei  $\text{OH}^-$ -Überschuss werden von ihnen die Kationen der Base verantwortlich gemacht, die sich an die Oberfläche der ne-

gativ geladenen Nanopartikel anlagern und so eine schützende Schicht gegen weiteres Wachstum bilden. Darüber hinaus werden die Partikel auch elektrostatisch gegen Agglomeration und Aggregation geschützt (Kapitel 3.3.2), worauf auch die geringeren Partikelgrößen bei  $\text{Zn}^{2+}$ -Überschuss zurück zu führen sind, die zu einer positiven Überschussladung der Partikel führen.

Unter Aufwendung einer zusätzlichen Menge an Edukt von etwa 10 %, entweder beim Zink-Precursor oder beim Fällungsreagenz, kann die Kristallitgröße also weiter gesenkt werden. Die Auswirkungen der resultierenden Oberflächenladung auf die Oberflächenmodifizierung mit dem für die Polymerisationsreaktion notwendigen Mediator Benzoylameisensäure werden im folgenden Kapitel untersucht werden.

## 6.2 Oberflächenmodifizierung der ZnO-Nanopartikel

Bei der Oberflächenmodifizierung wird der Mediator Benzoylameisensäure auf die Oberfläche der ZnO-Nanopartikel adsorbiert, um so bei UV-Bestrahlung die für die Polymerisation notwendige Radikal-Übertragung vom angeregten ZnO-Halbleiter zum Acrylat-Bindemittel zu ermöglichen (Kapitel 3.1.3). Zusätzlich wird dadurch auch nachträgliches Partikelwachstum während der Lagerung minimiert und die Dispergierbarkeit der Nanopartikel im Bindemittel erhöht (Kapitel 3.3.2). Die Optimierung der Oberflächenmodifizierung der ZnO-Nanopartikel zielt daher im Wesentlichen auf eine effektive sowie effiziente Anbindung, um den Polymerisationsgrad bei der UV-Härtung zu erhöhen und den Überschuss an Mediator zu erniedrigen.

### 6.2.1 Aufarbeitung

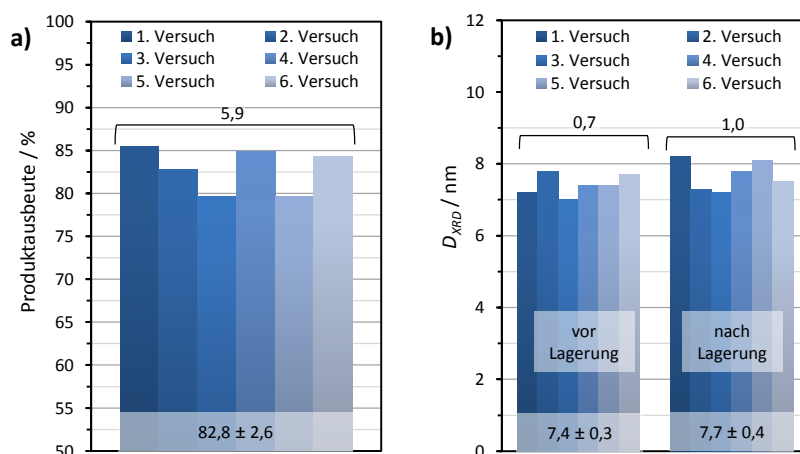
#### ***Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität***

Im ersten Schritt wird die Oberflächenmodifizierung (Kapitel 4.3) mit der nachfolgenden Aufarbeitung hinsichtlich Reinheit, Produktausbeute, Lagerstabilität und Reproduzierbarkeit überprüft, um so die Vergleichbarkeit von Polymerisationsgraden zu gewährleisten, die mit unterschiedlich synthetisierten Zinkoxid-Nanopartikeln erhalten werden.

Nach der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup> wird die Oberflächenmodifizierung der in Ethanol redispergierten ZnO-Nanopartikel mit dem Mediator Benzoylameisensäure in einem stöchiometrischen BA/Zn-Verhältnis von 0,21 durchgeführt, durch Zutropfen unter Lichtabschluss und starkem Rühren für 1 h bei 70 °C. Nach zweimaligem Waschen mit Ethanol mit dem gleichen Volumen wie die Reaktionsmischung kann nach erneutem Redispergieren und Zentrifugieren keine überschüssige, nicht angebundene Benzoylameisensäure mehr im Zentrifugat mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden (Kapitel 5.5). Daher wird im Folgenden standardmäßig zweimal mit Ethanol gewaschen und als Produkt wird der Bodensatz nach der Zentrifugation als ethanolische Paste mit ca. 40 wt% nano-ZnO/BA erhalten, die zur

Vermeidung einer vorzeitigen photochemischen Reaktion unter Lichtausschluss aufbewahrt wird.

Zur Bewertung von Ausbeute, Lagerstabilität und Reproduzierbarkeit werden 540 g (ca. 600 mL) einer 12,9 %igen ethanolischen nano-ZnO-Dispersion aus mehreren vereinigten Batch-Synthesen (Kapitel 4.2.1) mit einer Kristallitgröße  $D_{XRD}$  von 7,7 nm in 6 Aliquote aufgeteilt, und es wird jeweils die Oberflächenmodifikation durchgeführt und aufgereinigt. Die erhaltenen 6 ethanolischen Pasten werden dann wiederum in 2 Aliquote aufgeteilt, von denen die erste Hälfte eingetrocknet und der ZnO-Gehalt mittels ICP-OES bestimmt wird (Kapitel 5.4). Die zweite Hälfte der ethanolischen Dispersionen wird für 1 Woche bei 40 °C gelagert, und es werden die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  bestimmt (Kapitel 5.1). Aus Abbildung 6.30 wird deutlich, dass die Ergebnisse in hoher Reproduzierbarkeit, ohne Ausreißer und mit sehr geringer Streuung erhalten werden. Es wird eine Kristallitgröße  $D_{XRD}$  von  $7,4 \pm 0,3$  nm vor und  $7,7 \pm 0,4$  nm nach der Lagerung erhalten. Elongiertes Wachstum der Nanopartikel durch die hohe Reaktionstemperatur wird offensichtlich effektiv durch den Oberflächenmodifikator verhindert, da keine abweichenden Werte bei der Säulenlänge in kristallographischer c-Richtung beim (002)-Reflex erhalten werden. Mit einer mittleren Produktausbeute von  $82,8 \pm 2,6$  % der eingesetzten Menge an ZnO fällt diese hier jedoch deutlich niedriger aus als bei der ZnO-Nanopartikel-Synthese mit  $97,3 \pm 1,5$  %. Dies kann mit der besseren Dispergierbarkeit und damit schlechteren Zentrifugierbarkeit der modifizierten ZnO-Nanopartikel sowie einer teilweise Auflösung von ZnO durch Säure-Base-Wechselwirkung mit der Carbon-säure erklärt werden.



**Abbildung 6.30:** Säulendiagramme (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) **a)** der Produktausbeute an ZnO bei der Oberflächenmodifizierungen von 6 Aliquoten einer nano-ZnO-Dispersion sowie **b)** der Kristallitgröße  $D_{XRD}$  der 6 erhaltenen ethanolischen nano-ZnO/BA-Pasten vor und nach der Lagerung für 1 Woche bei 40 °C unter Lichtausschluss.

Mit einer dennoch hohen Ausbeute und einem geringen Partikelwachstum bei gleichzeitig jeweils niedriger Standardabweichung, ist die gewählte Vorgehensweise zur Oberflächenmodifizierung und Aufreinigung gut geeignet. Sie dient als Grundlage zur Untersuchung der

weiteren Einflussfaktoren auf die Modifizierung und deren Auswirkung auf die Formulierung ins Bindemittel und die UV-Härtung.

## 6.2.2 Modifizierungsparameter

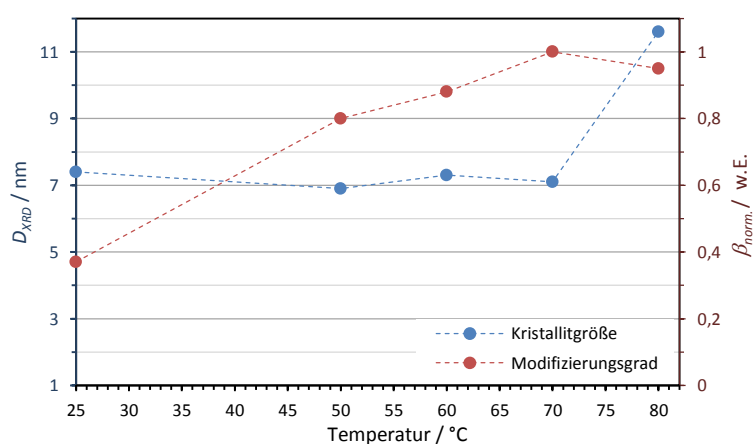
Im Rahmen der Diplomarbeit<sup>[18]</sup> von Vinoba Vijayaratnam im Arbeitskreis von Professor Hempelmann wurden unter anderem verschiedenste Oberflächenmodifikatoren als Alternative zum bisher genutzten Mediator Benzoylameisensäure untersucht. Dabei konnten Naphthyllessigsäure und Phenylbuttersäure als gute und kostengünstige Modifikatoren identifiziert werden, von denen erstere teilweise sogar ein besseres UV-Härtungsverhalten als Benzoylameisensäure zeigte. Als nachteilig erwiesen sich die beiden Alternativen jedoch durch eine schlechtere Öko-Tox-Bilanz und durch eine geringere Dispergierbarkeit im gewählten Bindemittelsystem, wodurch keine transparenten Lackschichten mehr erhalten wurden. Weiterhin wurde bei verschiedenen eingesetzten Modifikatorkonzentrationen der Modifizierungsgrad von nano-ZnO-Partikeln mit einer Kristallitgröße  $D_{XRD}$  von 9,1 nm durch quantitative Charakterisierung mittels Ramanspektroskopie bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass bei etwa der Halbierung der eingesetzten Menge an Benzoylameisensäure (BA/Zn-Stöchiometrie von 0,12) zwar auch der Modifizierungsgrad halbiert wurde, dass aber immer noch der gleiche Polymerisationsgrad bei der nachfolgend durchgeführten UV-Härtung erreicht wurde.

Für die hier folgenden Optimierungsversuche der Oberflächenmodifizierung wird daher Benzoylameisensäure als Modifikator eingesetzt, wobei zunächst die Stöchiometrie der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup> beibehalten wird. Als letzter Punkt des Kapitels wird dann mit den optimierten Parametern und den geeigneten nano-ZnO-Partikeln erneut eine Modifikatorkonzentrationsreihe zur Identifizierung der idealen Stöchiometrie durchgeführt.

### **Temperatur**

Die Synthesetemperatur stellt für eine industrielle Herstellung einen bedeutenden Kostenfaktor dar. Daher wird nachfolgend der Einfluss der Temperatur bei der Oberflächenmodifizierung von 5 Aliquoten (45 g bzw. ca. 50 mL) einer 13,3 %igen ethanolischen nano-ZnO-Dispersion aus einer kontinuierlichen Synthese (Kapitel 4.2.2) mit einer Kristallitgröße  $D_{XRD}$  von 7,5 nm untersucht. Hierzu wird, wie in Kapitel 4.3 beschrieben, die Oberflächenmodifizierung bei 25, 50, 60 und 70 °C sowie unter Rückfluss bei etwa 80 °C für 1 h unter starkem Rühren mittels Magnetprüher durchgeführt. In Abbildung 6.31 sind neben der erhaltenen Kristallitgröße  $D_{XRD}$  auch der mittels Ramanspektroskopie bestimmte normalisierte Modifizierungsgrad  $\beta_{norm}$ . (Kapitel 5.7) aufgetragen. Von 25 bis 75 °C werden keine signifikanten Abweichungen von der ursprünglichen Kristallitgröße durch die Oberflächenmodifizierung beobachtet. Bei der Durchführung unter Rückfluss bei etwa 80 °C steigt die Kristallitgröße jedoch deutlich auf 11,6 nm an, elongiertes Wachstum wird dabei allerdings nicht beobachtet. Vermutlich kommt es an den Grenzflächen der Gasblasen in der Reaktionsmischung zur

Aggregation von temporären Nanopartikel-Agglomeraten, da dort die Partikeloberfläche nicht mehr vollständig vom Lösungsmittel benetzt ist, und dadurch die Kondensationsreaktion von Hydroxylgruppen auf der Nanopartikeloberfläche (Kapitel 3.3.4) begünstigt wird. Bei den Modifizierungsgraden kommt es mit steigender Temperatur auch zu einem stetigen Anstieg der Modifikatorkonzentration auf der Partikeloberfläche. Nach Edelstein et al.<sup>[40]</sup> kann dies damit erklärt werden, dass bei zunehmender Temperatur neben Säure-Base-Wechselwirkung und Physisorption auch zunehmend Chemisorption durch eine Veresterungsreaktion stattfindet. Dabei reagiert Benzoylameisensäure als Carbonsäure mit Hydroxylgruppen auf der Oberfläche der Nanopartikel unter Wasserabspaltung, und es bildet sich eine stabile Esterbindung, die bei der nachfolgenden Aufarbeitung nicht mehr gespalten wird.



**Abbildung 6.31:** Auftragung der erhalten Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  sowie der normalisierten Modifizierungsgrade  $\beta_{norm}$  der nano-ZnO/BA-Partikel gegen die Temperatur (25, 50, 60, 70, und etwa 80 °C unter Rückfluss), bei der die Oberflächenmodifizierung von 5 Aliquoten einer nano-ZnO-Dispersion durchgeführt wird.

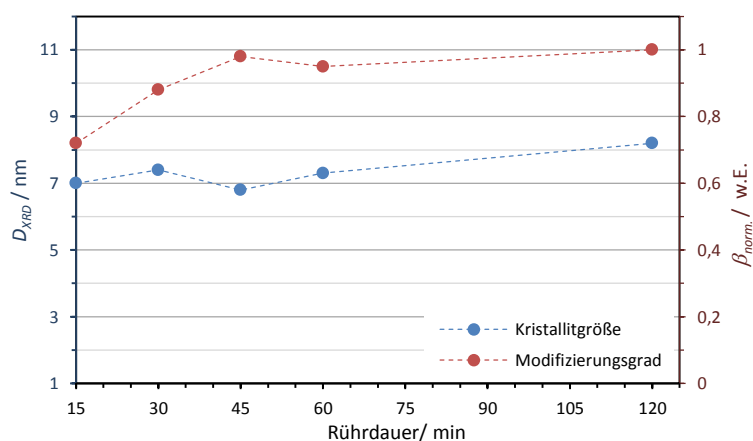
Dies wird auch anhand der qualitativen Charakterisierung der Modifikatoranbindung mittels HATR-Infrarotspektroskopie (Kapitel 5.6) bestätigt. Bei den nano-ZnO/BA-Partikeln, die bei 25 °C modifiziert wurden, kann bereits mit Ethanol ein signifikanter Anteil der lediglich physisorbierten Benzoylameisensäure abgewaschen werden. Die Oberflächenmodifizierungen, die bei höheren Temperaturen hergestellt wurden, zeigen dagegen erst beim Spülen mit 5 mM wässriger Natriumhydroxid-Lösung signifikante Verluste an Benzoylameisensäure durch Verseifung der Esterbindung. Nachfolgend werden die Synthesen also weiterhin bei 70 °C durchgeführt, da so die höchsten Modifizierungsgrade bei gleich bleibender Kristallitgröße erhalten werden.

### Rührdauer

Da die Temperatur bei der Oberflächenmodifizierung nicht gesenkt werden kann, wird nachfolgend untersucht, ob durch Verkürzung der Syntheszeit Produktionskosten eingespart oder durch Erhöhung der Syntheszeit höhere Modifizierungsgrade erreicht werden können.



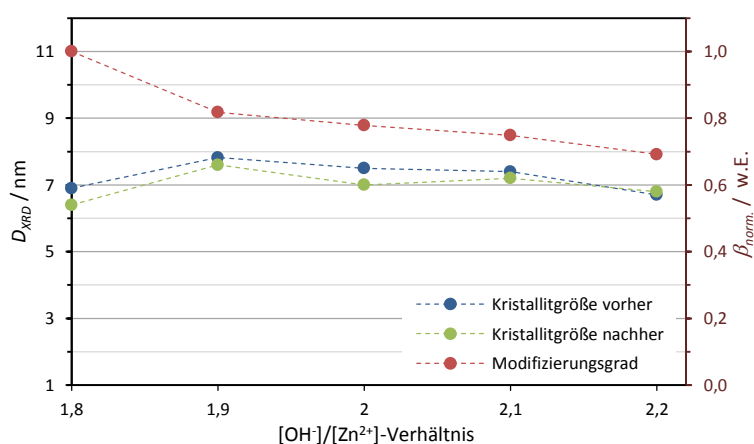
Es wird eine Oberflächenmodifizierung von 90 g (ca. 100 mL) einer 13,3 %igen ethanolischen nano-ZnO-Dispersion aus einer kontinuierlichen Synthese (Kapitel 4.2.2) mit einer Kristallitgröße  $D_{XRD}$  von 7,5 nm durchgeführt, wobei jeweils nach 15, 30, 45, 60, und 120 min eine Probe von 10 mL entnommen und aufgearbeitet wird. In Abbildung 6.32 sind die resultierenden Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  und normalisierten Modifizierungsgrade  $\beta_{norm.}$  aufgetragen. Bis auf einen leichten Anstieg bei 120 min werden keine signifikanten Änderungen in der Kristallitgröße erhalten. Der Modifizierungsgrad steigt mit steigender Rührdauer bis 45 min deutlich an und bleibt dann in etwa gleich. Diese Synthesezeit ist also ausreichend und wird daher für die der nachfolgenden Oberflächenmodifizierungen standardmäßig angewendet.



**Abbildung 6.32:** Auftragung der erhaltenen Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  sowie normalisierten Modifizierungsgrade  $\beta_{norm.}$  der nano-ZnO/BA-Partikel gegen die Rührdauer (15, 30, 45, 60, und 120 min), bei der die Oberflächenmodifizierung von 5 Aliquoten einer nano-ZnO-Dispersion durchgeführt wird.

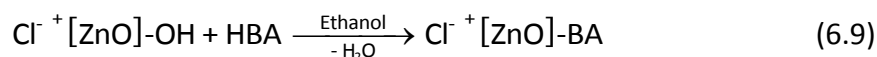
### **OH/Zn-Stöchiometrie**

Um den Einfluss der Größe und Oberflächenladung der Nanopartikel zu untersuchen, werden jeweils 45 g (etwa 50 mL) einer 13 %igen ethanolischen Dispersion von nano-ZnO-Partikeln, die bei unterschiedlichen  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Stöchiometrien hergestellt wurden (Kapitel 6.1.4, Tabelle 6.1 und Abbildung 6.29), für die Modifizierung eingesetzt. In Abbildung 6.33 sind die entsprechenden Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  vor und nach der Oberflächenmodifizierung sowie die normalisierten Modifizierungsgrade  $\beta_{norm.}$  aufgetragen. Bei den Stöchiometrien 1,9 und 1,8 kommt es zu einer leichten Verringerung der Kristallitgrößen und bei den Modifizierungsgraden kommt es vor allem bei dem höheren  $\text{ZnCl}_2$ -Überschuss zu einer deutlichen Steigerung von 22 % gegenüber der idealen Stöchiometrie von 2. Bei den Stöchiometrien 2,1 und 2,2 sind dagegen keine signifikanten Unterschiede bei den Kristallitgrößen durch die Oberflächenmodifizierung zu beobachten und der Modifizierungsgrad fällt bei NaOH-Überschuss mit einer Reduzierung von bis zu 18 % gegenüber der idealen Stöchiometrie deutlich niedriger aus.

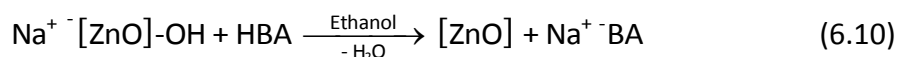


**Abbildung 6.33:** Auftragung der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  (vor und nach der Oberflächenmodifizierung) sowie des normalisierten Modifizierungsgrades  $\beta_{norm}$  der nano-ZnO/BA-Partikel gegen das OH/ $Zn^{2+}$ -Verhältnis (1,8, 1,9, 2,0, 2,1, und 2,2) bei der Synthese der verwendeten nano-ZnO-Partikel.

Die Ursachenfindung wird analog zu den Überlegungen von Viswanatha et al.<sup>[109]</sup> sowie Santra et al.<sup>[57]</sup> geführt, die in Kapitel 6.1.4 dargestellt sind. Offensichtlich ergibt die positive Überschussladung der Nanopartikel, die sich bei der Synthese mit  $ZnCl_2$ -Überschuss gebildet hat, eine attraktive Wechselwirkung zu den freien Elektronenpaaren der Carboxylsauerstoffatome des Oberflächenmodifikators und erleichtert so die Anbindung:



Die negative Überschussladung der Nanopartikel aus der Synthese mit NaOH-Überschuss hat hingegen eine repulsive Wirkung auf die Carboxylsauerstoffatome, und die  $Na^+$ -Ionen, in der elektrostatischen Doppelschicht der Nanopartikel blockieren zusätzlich die Carboxylatgruppe des deprotonierten Oberflächenmodifikators:

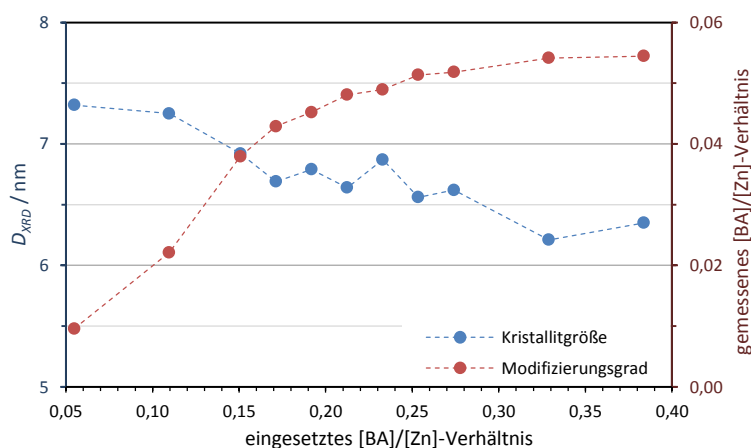


Aus dem gleichen Grund sind vermutlich auch Versuche fehlgeschlagen, die Oberflächenmodifizierung direkt in der Reaktionsmischung der Nanopartikel-Synthese durchzuführen, in der noch das Nebenprodukt NaCl enthalten ist. Ebenso werden nur sehr geringe Modifizierungsgrade erhalten, wenn die Benzoylameisensäure als Salz bei der Oberflächenmodifizierung eingesetzt wird, mit dem Ziel die Partikelverkleinerung durch Säure-Base-Reaktion zu verhindern.

Unter Aufwendung einer zusätzlichen Menge an Edukt von etwa 10 % Zink-Precursor bei der Nanopartikel-Synthese kann also nicht nur die Kristallitgröße noch weiter gesenkt werden (Kapitel 6.1.4), auch der Modifizierungsgrad lässt sich so noch deutlich erhöhen.

## Modifizierungsgrad

Mit den optimierten Parametern und nano-ZnO-Partikeln, die beim  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis 1,8 hergestellt wurden, wird eine Konzentrationsversuchsreihe zur Identifizierung der idealen Modifikatorkonzentration durchgeführt. Es wird jeweils eine Oberflächenmodifizierung von 11 Aliquoten (45 g, etwa 50 mL) einer 12,8 %igen ethanolischen nano-ZnO-Dispersion mit einer Kristallitgröße  $D_{\text{XRD}}$  von 7,0 nm bei unterschiedlichem BA/Zn-Verhältnis durchgeführt. Von der erhaltenen nano-ZnO/BA-Paste aus der Oberflächenmodifizierung mit stöchiometrischem BA/Zn-Verhältnis 0,21 der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup> wird außerdem eine absolute Gehaltsbestimmung durchgeführt, durch Auflösen der Nanopartikel in Säure und Bestimmung der Konzentration von Zink bzw. Benzoylameisensäure mittels ICP-OES bzw. UV/Vis-Spektroskopie. Durch Kalibrierung der Peakflächen, die mittels Ramanspektroskopie erhalten werden, können so näherungsweise auch die absoluten Mengen des angebondenen Modifikators der übrigen nano-ZnO/BA-Pasten und somit auch das jeweilige Verhältnis von angebondenem Modifikator zu Zink bestimmt werden. In Abbildung 6.34 sind die erhaltenen Kristallitgrößen  $D_{\text{XRD}}$  sowie das gemessene BA/Zn-Verhältnis gegen das bei der Oberflächenmodifizierung eingesetzte BA/Zn-Verhältnis aufgetragen.



**Abbildung 6.34:** Auftragung der erhaltenen Kristallitgrößen  $D_{\text{XRD}}$  sowie gemessenen BA/Zn-Verhältnisse gegen das eingesetzte BA/Zn-Verhältnis bei der Oberflächenmodifizierung von 11 Aliquoten einer nano-ZnO-Dispersion ( $D_{\text{XRD}} = 7,0$  nm), die bei einem  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis von 1,8 hergestellt wurde.

Im Bereich von 0,17 bis 0,25 um das eingesetzte BA/Zn-Verhältnis 0,21 kann eine leichte Abnahme der Kristallitgröße und ein moderater Anstieg der angebondenen Benzoylameisensäure beobachtet werden. Wird der Modifikator in geringeren Konzentrationen eingesetzt, nimmt die Anbindung jedoch stark ab, und es kommt zu einer Zunahme der Kristallitgröße durch die geringere Oberflächenstabilisierung. Bei höheren Modifikatorkonzentrationen wird die Anbindung nur noch unwesentlich erhöht und die Kristallitgröße nimmt durch Säure-Base-Wechselwirkung weiter ab.

Die Modifikatorkonzentration kann also nur in geringem Ausmaß erniedrigt werden, ohne dass dabei die Anbindung zu stark abnimmt und es zu Partikelwachstum kommt. Auch eine Erhöhung der Modifikatorkonzentration führt nur zu einer geringen Steigerung der Anbindung auf Kosten der Ausbeute, die im Gegenzug weiter abnimmt. Die Auswirkungen der Oberflächenladung und der verschiedenen Modifizierungsgrade der nano-ZnO/BA-Partikel auf die Formulierung und vor allem die UV-Härtung werden in den folgenden beiden Kapiteln untersucht.

## 6.3 Formulierung der oberflächenmodifizierten ZnO-Nanopartikel

Wie in Kapitel 3.2.3 ausgeführt ist eine erfolgreiche Dispergierung der nano-ZnO/BA-Partikel ins Bindemittel ein weiterer wichtiger Faktor zur Steigerung der UV-Härtungsgeschwindigkeit und des Aushärtungsgrades. Die Optimierung der Formulierung zielt daher im Wesentlichen auf eine möglichst agglomeratfreie Dispergierung, um so eine hohe Anzahl an Initiationszentren zu schaffen sowie die optischen und mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Bindemittels zu verbessern.

### 6.3.1 Aufarbeitung

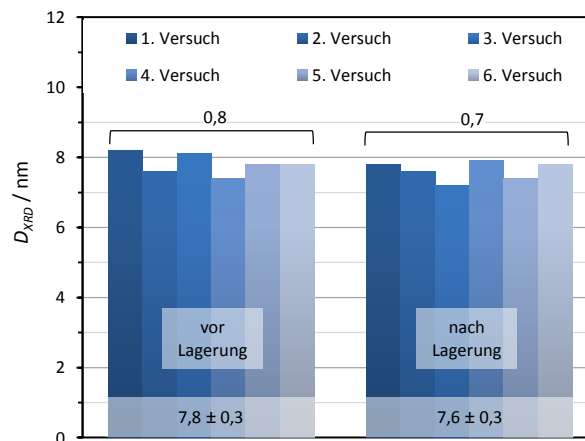
#### *Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität*

Für die Formulierung (Kapitel 4.4) wird die ethanolische nano-ZnO/BA-Paste 21,7 %ig in das Bindemittel BM1 mittels Homogenisator dispergiert. Im Gegensatz zu den Dreiwalzen-Systemen, die in industriellen Großanlagen zur Formulierung eingesetzt werden, kommt es beim Homogenisator zur Bildung sehr feiner Luftblasen. Zur Entfernung der Luftblasen und des eingetragenen Sauerstoffs, der bei der Polymerisation als Inhibitor wirkt (Kapitel 3.2.1), wird die Formulierung noch 24 h unter Lichtausschluss im Vakuum gelagert. So wird auch das überschüssige Ethanol verdampft und es wird eine nahezu klare Formulierung mit 10 wt% nano-ZnO/BA erhalten. Dieser Gehalt stellt einen guten Kompromiss dar aus möglichst vielen Initiationszentren für die Polymerisation einerseits und akzeptablen optischen sowie mechanischen Eigenschaften des ausgehärteten Bindemittels auf der anderen Seite.

Um den Einfluss dieses Prozesses auf die Kristallitgröße und deren Lagerstabilität zu bestimmen wird von 6 Aliquoten (1,25 g) einer 38,6 %igen ethanolischen nano-ZnO/BA-Paste mit einer Kristallitgröße  $D_{XRD}$  von 7,7 nm jeweils die Formulierung bei maximaler Homogenisatordrehzahl (24000 rpm für 6 min) durchgeführt und dann bei 40 °C für 4 Wochen unter Lichtausschluss gelagert. Die verarbeiteten Partikel stammen aus einer kontinuierlichen Fällungssynthese (Kapitel 4.2.2) bei einem  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis von 2,0 und einer Oberflächenmodifizierung (Kapitel 4.3) mit einem stöchiometrischem BA/Zn-Verhältnis von 0,21 wie in der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup>. Vor und nach der Lagerung werden die Partikel

durch Waschen mit Ethanol und Zentrifugation wieder aus der Formulierung abgetrennt, und es werden die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  bestimmt (Kapitel 5.1).

Aus Abbildung 6.35 kann geschlossen werden, dass die Kristallitgröße weder durch eine mechanische Zerkleinerung beim Homogenisieren erniedrigt noch durch Partikelwachstum beim Lagern erhöht wird. Da keine abweichenden Werte der Säulenlänge in kristallographischer c-Richtung beim (002)-Reflex erhalten werden, kann elongiertes Wachstum der Nanopartikel durch die starke Erwärmung beim Homogenisieren ebenfalls ausgeschlossen werden. Offensichtlich wird dies durch die Oberflächenmodifikation sowie die geringe ZnO-Löslichkeit und höhere Viskosität der Formulierungsmischung verhindert. Die gewählte Vorgehensweise zur Formulierung und Aufarbeitung kann also zur vergleichenden Untersuchung der UV-Härtung unterschiedlich synthetisierter und modifizierter Zinkoxidnanopartikel genutzt werden. Der Einfluss der Lagerung der Formulierung auf den Polymerisationsgrad wird im nächsten Kapitel untersucht.



**Abbildung 6.35:** Säulendiagramme (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der Kristallitgröße  $D_{XRD}$  in Formulierungen von 6 Aliquoten einer ethanolischen nano-ZnO/BA-Paste ( $D_{XRD} = 7,7$  nm) vor und nach der Lagerung für 4 Wochen bei 40 °C unter Lichtausschluss.

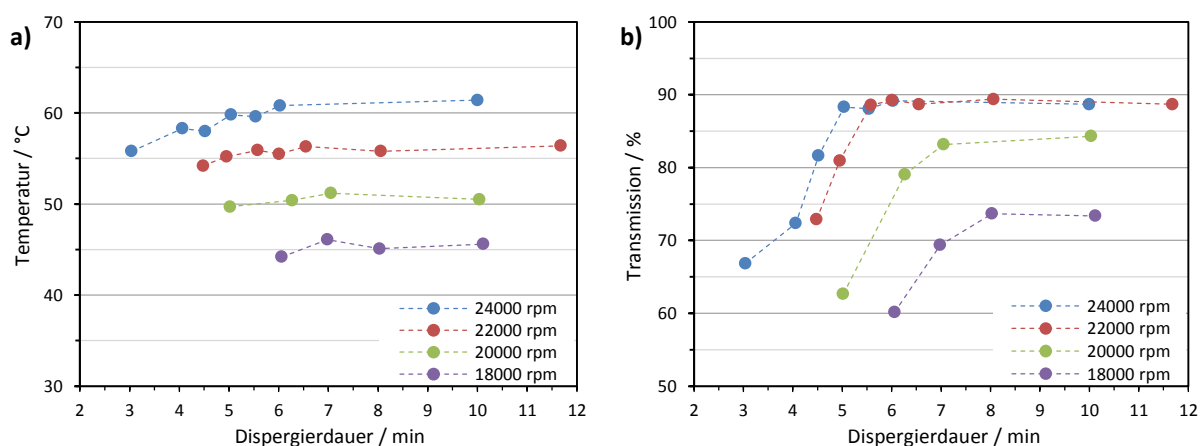
## 6.3.2 Formulierungsparameter

### *Dispergierleistung*

Um die Vergleichbarkeit von Formulierungen mit unterschiedlich hergestellten nano-ZnO/BA-Partikeln zu gewährleisten, sollten diese möglichst gut und vollständig im Bindemittel dispergiert sein. Andererseits sollte das Bindemittelsystem möglichst wenig durch die entstehende Reibungswärme thermisch belastet werden. Daher wird der Einfluss der Homogenisatorzahl und der Dispergierdauer bei der Formulierung untersucht. Die Bestimmung des Dispergierergebnisses durch Agglomeratgrößenbestimmung mittels Dynamischer Lichtstreuung ist aufgrund der hohen Viskosität der Formulierung und der daraus resultierenden geringen Partikelbewegung nicht möglich, und die Herstellung von Mikrotomschnitt-

präparaten für elektronenmikroskopische Untersuchungen ist vergleichsweise sehr aufwendig. Zur Beurteilung des Dispergiererfolges wird daher die Lichtstreuung durch Messung der Transmission mittels UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Wie in Kapitel 3.2.3 ausgeführt, kommt es bei gleichbleibender Stoffmenge mit Abnahme der Partikelgröße zu einer Zunahme der Bandkanten-Absorption aufgrund der höheren Flächenabdeckung, bis bei vollständiger Abdeckung ein Plateau erreicht wird. Dagegen durchläuft die Streuung ein Maximum etwa bei der Partikelgröße, die der halben Wellenlänge der einfallenden Strahlung entspricht. Bei noch kleineren Partikeln ist die Streuung zudem stark wellenlängenabhängig und steigt mit abnehmender Wellenlänge. Daher wird die Transmission bei einer Wellenlänge von 450 nm gemessen, bei der die Formulierungskomponenten gerade keine Absorption mehr aufweisen, die Streuung aber möglichst hoch ist (Kapitel 5.5).

Die Formulierungen werden mit Aliquoten (1,25 g) einer 38,6 %igen ethanolischen nano-ZnO/BA-Paste mit einer Kristallitgröße  $D_{XRD}$  von 7,7 nm bei 4 unterschiedlichen Homogenisatorumdrehzahlen (18000, 20000, 22000 und 24000 rpm) für verschiedene Dispergierzeiten durchgeführt. In Abbildung 6.36 ist die bei der Dispergierung gemessene Temperatur in der Formulierung sowie die Transmission nach der Aufarbeitung gegen die Dispergierdauer aufgetragen. Bei allen Drehzahlen nähert sich die Transmission nach einer gewissen Dispergierdauer asymptotisch einem Maximalwert an. Dieser Wert nimmt bis zur zweitgrößten Drehzahl 22000 rpm immer weiter zu, steigt jedoch bei der höchsten Drehzahl 24000 rpm nicht mehr weiter an, sondern wird lediglich nach kürzerer Dispergierdauer von etwa 5 min erreicht im Gegensatz zur niedrigeren Drehzahl bei etwa 5,5 min. Mit dieser Methode scheint also keine weitere Verbesserung des Dispergierergebnisses mehr durch Erhöhung der Drehzahl über 22000 rpm möglich zu sein.



**Abbildung 6.36:** Auftragung **a)** der Temperatur beim Dispergiervorgang sowie **b)** der Transmission der aufgearbeiteten Formulierung gegen die Dispergierdauer bei der Formulierung von Aliquoten einer nano-ZnO/BA-Paste ( $D_{XRD} = 7,7$  nm) ins Bindemittel bei verschiedenen Homogenisatorumdrehzahlen (18000, 20000, 22000 und 24000 rpm).

Eine Erklärung liefert Lee et al.<sup>[110]</sup>. Danach kann eine zu kurze Dispergierzeit nicht durch einen höheren mechanischen Leistungseintrag und ein zu geringer Leistungseintrag nicht

durch längeres Dispergieren kompensiert werden. Es muss lange genug dispergiert werden, damit alle Agglomerate das Scherfeld des Homogenisators passieren, und es muss ausreichend Energiedichte vorhanden sein, um die Agglomeratbindung zu überwinden. Letzteres ist offensichtlich bei 22000 rpm schon der Fall, so dass lediglich 30 s länger dispergiert werden muss, um das maximal mögliche Ergebnis des verwendeten Dispergiersystems zu erreichen. Allerdings ist für noch kleinere Nanopartikel bei einer vorgegebenen Scherströmung die Schergeschwindigkeitsdifferenz der Flüssigkeitslamellen an gegenüberliegenden Seiten der Agglomerate geringer und eine vollständige Dispergierung wäre nicht mehr gewährleistet. Daher wird mit dem vorhandenen Dispergiersystem zukünftig weiterhin bei 24000 rpm für 10 min dispergiert.

## 6.4 UV-Härtung der Formulierungen

Die Optimierungsmaßnahmen bei der Synthese (Kapitel 6.1), Oberflächenmodifizierung (Kapitel 6.2) und Formulierung (Kapitel 6.3) der Zinkoxidnanopartikel werden nun hinsichtlich ihres Einflusses auf die UV-Härtungseigenschaften untersucht und zueinander in Beziehung gesetzt.

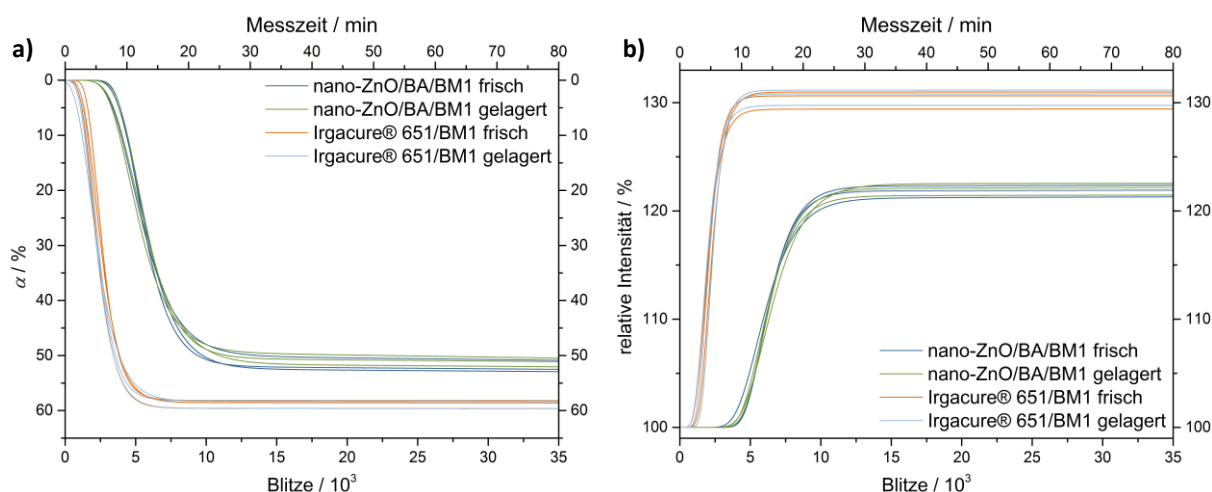
### 6.4.1 In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie

Bei diesem kombinierten Messaufbau (Kapitel 5.8) wird von der Formulierung der nano-ZnO/BA-Partikel im Bindemittel BM1 ein 50  $\mu\text{m}$  dicker Film mit UV-Blitzen einer definierten Intensität und Dauer bestrahlt. Aus der von der Filmoberfläche reflektierten UV/Vis-Strahlung bzw. der von der Filmrückseite durchgeführten Raman-Messung kann dann die Flächen- bzw. die Tiefenaushärtung verfolgt und analysiert werden. Die Analyse liefert die kinetischen Kennzahlen der Inhibitionszeit  $t_i$  bis zum Verbrauch der Polymerisationsinhibitoren, der Verschiebungszeit  $t_s$  bis zur maximalen Reaktionsgeschwindigkeit, der Endzeit  $t_f$  bis zum Abklingen der Reaktion, der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und des Aushärtegrades  $\alpha$ . Außerdem kann nach der Messung mittels Lichtmikroskopie die Fläche  $A$  (Kapitel 5.9) und mittels Präzisionsmessuhr die Dicke  $d$  des ausgehärteten Films bestimmt werden.

### ***Reproduzierbarkeit und Lagerstabilität***

Zunächst werden die Reproduzierbarkeit der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung und die Lagerstabilität der hergestellten Formulierungen überprüft. Dazu wird vom konventionellen Photoinitiator Irgacure® 651, wie in der Industrie üblich, eine 5 %ige Formulierung hergestellt, und ein Aliquot wird für 4 Wochen bei 40 °C unter Lichtausschluss gelagert. Von den nano-ZnO/BA-Partikeln wird aufgrund des nachteiligen Anzahl/Volumen-Verhältnisses (Kapitel 3.2.3) eine 10 %ige Formulierung hergestellt und ebenfalls ein Aliquot gelagert. Die Nanopartikel stammen von einer Batch-Synthese nach der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup> (Kapitel 6.1.2, Abbildung 6.6) mit der kleinsten auf diese Weise erhaltenen Kristallitgröße  $D_{XRD}$

von 5,2 nm nach der Oberflächenmodifizierung. Von den 4 Formulierungen werden jeweils 3 In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen durchgeführt und ausgewertet. In Abbildung 6.37 sind zur besseren Übersichtlichkeit nur die entsprechenden Gompertz-Anpassungen der Raman- sowie der UV/Vis-Daten aufgetragen gegen die Anzahl der UV-Blitze und gegen die Messzeit, die sich aus den UV/Vis-Bestrahlungen bzw. -Messungen und den dazwischen durchgeführten Raman-Messungen ergibt.



**Abbildung 6.37:** Auftragung der Gompertz-Anpassungen **a)** als Aushärtegrad  $\alpha$  (aus den Raman-Daten) sowie **b)** als relative Intensität (aus den UV/Vis-Daten) gegen die Anzahl der UV-Blitze bzw. die Messzeit, erhalten aus jeweils 3 In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen einer Formulierung mit dem Bindemittel BM1 und 10 wt% nano-ZnO/BA (aus einer Batch-Synthese mit der kleinsten auf diese Weise hergestellten Kristallitgröße  $D_{XRD}$  von 5,2 nm nach der Oberflächenmodifizierung) bzw. 5 wt% Irgacure® 651. Die Messungen werden jeweils mit der frisch hergestellten Formulierung durchgeführt sowie nach Lagerung für 4 Wochen bei 40 °C unter Lichtausschluss wiederholt.

Die Mittelwerte mit Standardabweichung der daraus berechneten Kennzahlen sowie der gemessenen Flächen und Dicken des Aushärtefilms sind in Tabelle 6.2 zusammen gefasst. Trotz teilweise hoher relativer Standardabweichungen, die von etwa 2 bis 20 % reichen und naturgemäß bei den stark gekrümmten Verläufen des konventionellen Initiators am höchsten ausfallen, zeigen die aus den Gompertz-Anpassungen erhaltenen Kennzahlen  $t_i$ ,  $t_s$ ,  $t_f$  und  $k$  bei beiden Initiatoren eine gute Reproduzierbarkeit sowohl zwischen den Einzelmessungen als auch von den frisch hergestellten zu den gelagerten Formulierungen. Beim nanopartikulären Initiator werden außerdem ähnliche Werte bei der Raman- und der UV/Vis-Messung erhalten. Dagegen zeigen beim konventionellen Starter die UV/Vis-Daten eine signifikant schnellere Flächenhärtung gegenüber der Tiefenhärtung bei den Raman-Daten an. Nach Schmitt<sup>[1]</sup> kann dies anhand der Absorptionsspektren der Komponenten erklärt werden. Die Bandkante der nano-ZnO/BA-Partikel liegt bei etwa 370 nm, wohingegen Irgacure® 651 hauptsächlich erst unterhalb von 300 nm Absorption aufweist. BM1 liegt mit etwa 305 nm zwischen den beiden Initiatoren und behindert durch seine Eigenabsorption somit nur den konventionellen Starter. Dadurch erhält der nanopartikuläre Initiator mehr Anregungsstrahlung für die Tiefenhärtung als der konventionelle Initiator, der in der Folge etwas schneller in



der Fläche als in der Tiefe härtet. Beim Aushärtegrad sowie bei der ausgehärteten Filmfläche und -dicke fallen die Standardabweichungen deutlich geringer aus, mit jeweils nahezu identischen Werten bei den frischen und den gelagerten Formulierungen. Insgesamt ergibt sich eine etwa doppelt so schnelle Härtung des konventionellen gegenüber dem partikulären Initiator bei den gewählten Zusammensetzungen der Bindemittelsysteme.

**Tabelle 6.2:** Zusammenfassung der Mittelwerte mit Standardabweichung der berechneten Kennzahlen (Inhibitionszeit  $t_i$ , Verschiebungszeit  $t_s$ , Endzeit  $t_f$ , Geschwindigkeitskonstante  $k$ , Aushärtegrad  $\alpha$ ) sowie der ausgemessenen Fläche  $A$  und Dicke  $d$  der Aushärtefilme, erhalten aus den In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen in Abbildung 6.37.

		10 wt% nano-ZnO/BA in BM1		5 wt% Irgacure® 651 in BM1	
		frisch	gelagert	frisch	gelagert
Raman	$t_i / 10^3$ Blitze	3,5 ± 0,3	3,3 ± 0,3	1,3 ± 0,2	1,0 ± 0,2
	$t_s / 10^3$ Blitze	5,0 ± 0,2	4,9 ± 0,3	2,1 ± 0,2	1,9 ± 0,1
	$t_f / 10^3$ Blitze	9,4 ± 0,4	9,4 ± 0,5	4,6 ± 0,2	4,6 ± 0,3
	$k / (10^3 \text{ Blitze})^{-1}$	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,2
	$\alpha / \%$	51,3 ± 1,3	50,3 ± 1,1	58,8 ± 0,7	58,7 ± 0,8
UV/Vis	$t_i / 10^3$ Blitze	4,4 ± 0,3	4,5 ± 0,1	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,2
	$t_s / 10^3$ Blitze	5,7 ± 0,2	5,8 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,9 ± 0,2
	$t_f / 10^3$ Blitze	9,6 ± 0,3	9,9 ± 0,5	3,7 ± 0,2	3,6 ± 0,1
	$k / (10^3 \text{ Blitze})^{-1}$	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,6 ± 0,2	1,7 ± 0,1
Mikroskop	$A / \text{mm}^2$	10,7 ± 0,3	10,9 ± 0,3	17,3 ± 0,5	17,7 ± 0,4
Messuhr	$d / \mu\text{m}$	98 ± 1	99 ± 1	97 ± 1	98 ± 1

Die In-situ-Raman-UV/Vis-Messung stellt also eine sehr gute Methode für eine vielseitige Charakterisierung der UV-Härtung dar, wobei die oben aufgeführten Ergebnisse gleichzeitig als Referenzwerte für die in den vorhergehenden Kapiteln durchgeführten Optimierungsarbeiten dienen. Aufgrund der Übersichtlichkeit werden nachfolgend für vergleichende Betrachtungen zunächst die Filmflächen aufgeführt, die nach der Messung erhalten werden, und bei Bedarf wird für genauere Untersuchungen die umfangreiche Auswertung der Messdaten dargestellt.

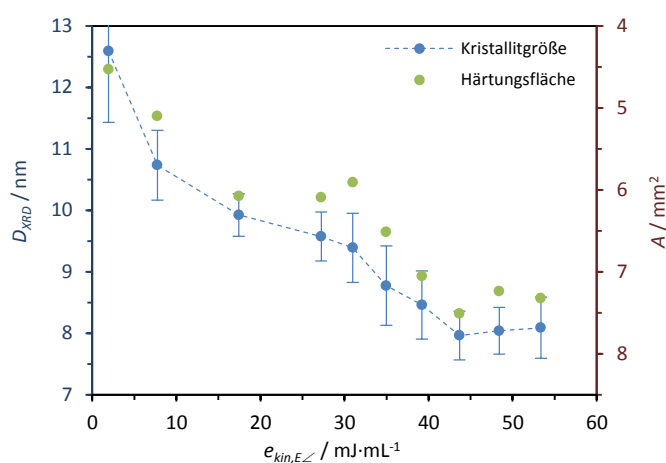
### ***Einfluss der Synthese***

Wie in Kapitel 6.1 beschrieben, führte die Umstellung der Batch-Synthese der ZnO-Nanopartikel auf eine kontinuierliche Prozessführung zu einer wesentlichen Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Partikelgröße, wobei jedoch zunächst größere Nanopartikel erhalten wurden. Erst durch die nachfolgenden Optimierungsmaßnahmen konnte die mittlere Partikelgröße wieder verkleinert sowie die Partikelgrößenverteilung verschmälert werden. Die nach den Ausführungen in Kapitel 3.2.3 zu erwartenden positiven Auswirkungen auf die UV-Härtungseigenschaften werden nachfolgend untersucht.

## Partikelgröße

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Partikelgröße werden die in Kapitel 6.1.2 Abbildung 6.15 dargestellten nano-ZnO-Partikel genutzt, die mittels FIJR als Mischungssystem bei unterschiedlichen Flussraten von 100 bis 525 mL·min<sup>-1</sup> hergestellt wurden. Es werden jeweils die Reaktionsmischungen der 5 Einzelversuche bei einer Flussrate vereint, weiterverarbeitet und die In-situ-Raman-UV/Vis-Messung durchgeführt. In Abbildung 6.38 sind noch einmal die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  nach der Synthese und die nach der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung erhaltenen Aushärtungsflächen in umgekehrter Reihenfolge aufgetragen. Daraus ist eindeutig ein Trend zu einer Zunahme der Aushärtungsfläche bei abnehmender Kristallitgröße zu erkennen, wobei die Daten unter Berücksichtigung der jeweiligen Streuung gut korrelieren.

Offensichtlich wird bei abnehmender Partikelgröße durch die Erhöhung der Partikelzahl und die Vergrößerung der Partikelgesamtoberfläche auch die Anzahl der Initiationszentren gesteigert. Außerdem wird durch die geringere Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den kleineren Partikeln die Dispergierbarkeit weiter verbessert, wodurch die Streuung der einfallenden UV-Strahlung erniedrigt und die Initiationszentren homogener verteilt werden, was die Härtung ebenfalls begünstigt. Dieser Effekt sollte sich bei Verschmälerung der Partikelgrößenverteilung noch weiter erhöhen.



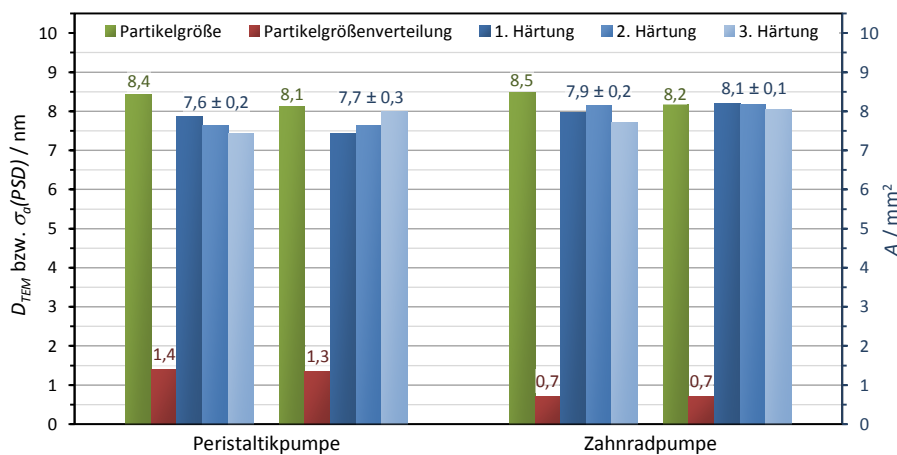
**Abbildung 6.38:** Auftragung der Kristallitgröße  $D_{XRD}$  mit Standardabweichung der nano-ZnO-Partikel aus FIJR-Synthesen bei verschiedenen Flussraten (100, 200, 300, 375, 400, 425, 450, 475, 500 und 525 mL·min<sup>-1</sup>) gegen die kinetische Energiedichte  $e_{kin,E}$  bei der Fällungsreaktion, zusammen mit der Aushärtungsfläche  $A$  nach der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung der entsprechenden nano-ZnO/BA+BM1-Formulierung.

## Partikelgrößenverteilung

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Partikelgrößenverteilung werden die in Kapitel 6.1.3 Abbildung 6.20 dargestellten nano-ZnO-Partikel genutzt, die mittels FIJR und den beiden Fördersystemen Peristaltikpumpe bzw. pulsationsarme Zahnradpumpen bei einer Flussrate von 500 mL·min<sup>-1</sup> hergestellt wurden. Es werden die Reaktionsmischungen von 2 Einzelversuchen mit dem jeweiligen Fördersystem weiterverarbeitet und jeweils 3 In-situ-

Raman-UV/Vis-Messungen durchgeführt. In Abbildung 6.39 sind noch einmal die Partikelgrößen  $D_{TEM}$  und Standardabweichungen der Partikelgrößenverteilungen  $\sigma_a(PSD)$  sowie die nach der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung erhaltenen Aushärtungsflächen als Säulendiagramm dargestellt. Bei den gewählten Einzelversuchen unterscheiden sich die Partikelgrößen zwischen den beiden Fördersystemen mit 8,4 und 8,1 nm bzw. 8,5 und 8,2 nm nahezu nicht, aufgrund der verringerten Pulsation sind bei den Zahnradpumpen die PSDs jedoch deutlich schmaler. Dies spiegelt sich in den Aushärtungsflächen wieder, die bei der Zahnradpumpe im Mittel etwas größer ausfallen. Die Verschmälerung der Partikelgrößenverteilung scheint also tatsächlich durch die Abwesenheit von größeren Partikeln und damit geringeren Van-der-Waals-Wechselwirkungen die Dispergierbarkeit und damit die UV-Härtung weiter zu verbessern. Bei den gegebenen Partikelgrößen ist zwar nur eine sehr geringe Auswirkung zu erkennen, jedoch sollte der Effekt bei kleineren Partikeln noch ausgeprägter sein.

Neben der Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Synthese und der Verringerung der Partikelgröße kann mit den Zahnradpumpen also auch noch eine Verbesserung der Härtung durch die Verschmälerung der PSD erhalten werden.



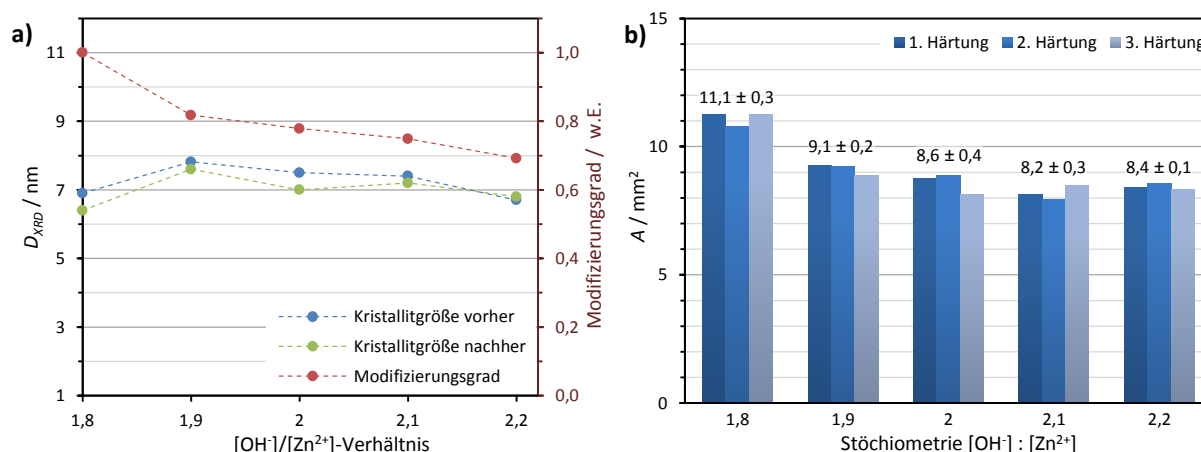
**Abbildung 6.39:** Säulendiagramm von Partikelgröße  $D_{TEM}$  und Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung  $\sigma_a(PSD)$  der nano-ZnO-Partikel von jeweils 2 FIJR-Synthesen mit dem Fördersystem Peristaltikpumpe bzw. Zahnradpumpe bei  $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  Eduktflussrate sowie der Aushärtungsflächen  $A$  (mit Mittelwert und Standardabweichung) nach den In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen der entsprechenden nano-ZnO/BA+BM1-Formulierungen.

### Partikeloberflächenladung

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Partikeloberflächenladung werden nano-ZnO-Partikel genutzt, die mittels FIJR bei unterschiedlichen  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Stöchiometrien von 1,8 bis 2,2 hergestellt (Kapitel 6.1.4, Tabelle 6.1 und Abbildung 6.29) und anschließend oberflächenmodifiziert wurden (Kapitel 6.2.2, Abbildung 6.33). In Abbildung 6.40 a ist noch einmal die Kristallitgröße  $D_{XRD}$  vor und nach der Oberflächenmodifizierung sowie der normalisierte Modifizierungsgrad  $\beta_{norm.}$  gegen das  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis aufgetragen. Von den entsprechenden Formulierungen werden jeweils 3 In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen durchgeführt und

die erhaltenen Aushärtungsflächen  $A$  sind in Abbildung 6.40 b als Säulendiagramm zusammen gefasst. Dabei geben die Aushärtungsflächen im Wesentlichen den Verlauf des Modifizierungsgrades beim jeweiligen  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis wieder, mit einer deutlichen Steigerung auf 9,1 und 11,1  $\text{mm}^2$  bei den Stöchiometrien 1,9 und 1,8 gegenüber der idealen Stöchiometrie 2 mit 8,6  $\text{mm}^2$ , wohingegen bei den Stöchiometrien 2,1 und 2,2 geringfügig kleinere Aushärtungsflächen von 8,2 und 8,4  $\text{mm}^2$  erhalten werden.

Wie bereits in Kapitel 6.1.4 und 6.2.2 ausgeführt, kann bei  $\text{OH}^-$ -Überschuss zwar die Partikelgröße durch elektrostatische Stabilisierung bei der Synthese verkleinert werden, jedoch führt die negative Überschussladung der Nanopartikel und die abschirmende Wirkung des Basenkations zu einer verringerten Oberflächenmodifizierung, so dass insgesamt eine schlechtere Härtung resultiert. Nur bei  $\text{Zn}^{2+}$ -Überschuss kann sowohl die Partikelgröße verkleinert als auch die Oberflächenmodifizierung durch attraktive Wechselwirkung zwischen der positiven Überschussladung der Nanopartikel und den freien Elektronenpaaren der Carboxylsauerstoffatome des Oberflächenmodifikators erhöht werden. Darüber hinaus wird möglicherweise auch die Ladungstrennung des Elektron-Loch-Paares verbessert durch Haftstellenwechselwirkung des Exziton-Elektrons mit der positiven Partikelladung, so dass die Reaktion des Elektronenlochs mit dem Oberflächenmodifikator begünstigt wird.

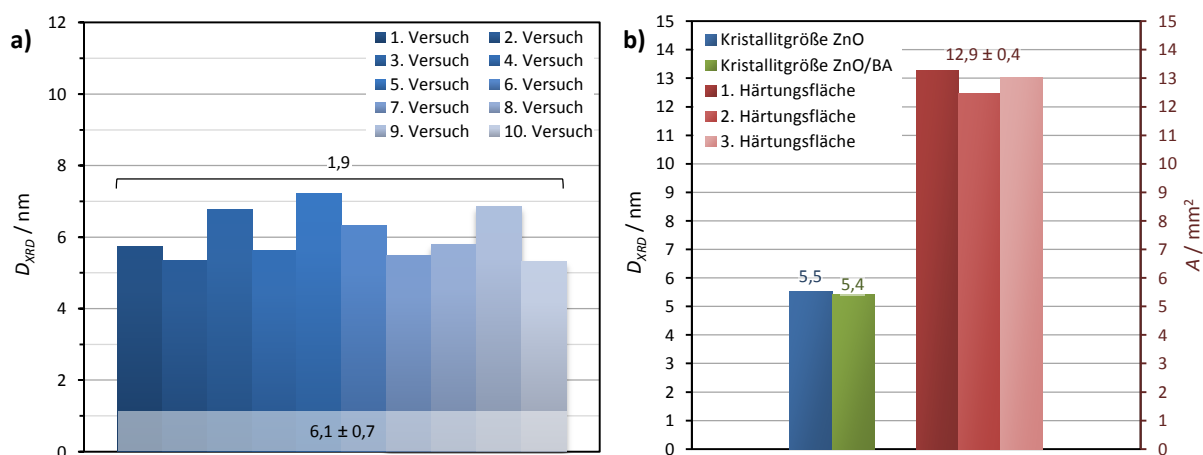


**Abbildung 6.40:** a) Auftragung der Kristallitgrößen  $D_{\text{XRD}}$  (vor und nach der Oberflächenmodifizierung) sowie des normalisierten Modifizierungsgrades  $\beta_{\text{norm.}}$  gegen das  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis (1,8, 1,9, 2,0, 2,1, und 2,2) bei der FIJR-Synthese der nano-ZnO-Partikel. b) Säulendiagramm (mit Mittelwert und Standardabweichung) der Aushärtungsflächen  $A$  nach den In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen der entsprechenden nano-ZnO/BA+BM1-Formulierungen.

Unter Aufwendung einer zusätzlichen Menge an Edukt von 10 % Zink-Precursor bei der Synthese kann also nicht nur die Nanopartikelgröße bei kontinuierlicher Prozessführung weiter auf 6,4 nm verkleinert, sondern auch die UV-Härtung wesentlich verbessert werden. Mit einer Aushärtungsfläche von 11,1  $\text{mm}^2$  liegt der Wert sogar im Bereich der besten Batch-Einzelsynthese mit 10,7  $\text{mm}^2$ , obwohl die Nanopartikel bei letzterer mit 5,2 nm noch deutlich kleiner sind.

## LiOH als Fällungsmittel

Neben der Hauptsyntheseroute wurden zur besseren Ladungstrennung des Elektron-Loch-Paares und zur weiteren Verkleinerung der Partikelgröße auch alternative Routen getestet (Kern/Schale-, Sandwich- und dotierte Nanopartikel sowie verschiedene Zinkprecursor und Fällungsmittel), die bis auf eine Ausnahme jedoch noch keine guten Härtungsergebnisse lieferten und im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter entwickelt werden konnten. An dieser Stelle soll daher nur auf die einzige bisher erfolgreiche Alternativ-Synthese mit Lithiumhydroxid als Fällungsmittel (Kapitel 4.2.4) eingegangen werden, mit der sogar die besten in dieser Arbeit erhaltenen Härtungsergebnisse erzielt wurden. Bei dieser Synthese, die auf der Vorgehensweise von Spanhel und Anderson<sup>[53]</sup> sowie Dong et al.<sup>[64]</sup> basiert, kann aufgrund der abschirmenden Wirkung des Lithiumkations mit Zinkacetat gearbeitet werden, das sich erst bei erhöhter Temperatur vollständig löst, ohne dass es bei der Synthese zur Bildung von Nanostäben durch elongiertes Wachstum kommt (Kapitel 3.3.4). Dabei wird die ethanolische Lithiumhydroxid-Lösung zur Zinkprecursor-Lösung im  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis 1,4 zugetropft, wobei an der Eintropfstelle gebildetes Zinkoxid durch Acetat-Komplexierung wieder aufgelöst wird bis eine bestimmte Übersättigung erreicht ist, und besonders kleine Partikel mit schmaler Größenverteilung ausfallen. Es werden 10 Versuche durchgeführt (Abbildung 6.41 a), von denen die 5 Syntheseprodukte mit den kleinsten Kristallitgrößen vereinigt und für die In-situ-Raman-UV/Vis-Messung weiterverarbeitet werden (Abbildung 6.41 b).



**Abbildung 6.41:** Säulendiagramme a) der Kristallitgröße  $D_{XRD}$  (mit Mittelwert, Standardabweichung und Spannweite) der nano-ZnO-Partikel aus 10 Synthesen mit LiOH als Fällungsmittel sowie b) der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  (vor und nach der Oberflächenmodifizierung) der 5 vereinigten Syntheseprodukte mit den kleinsten nano-ZnO-Partikeln sowie der Aushärtungsflächen  $A$  (mit Mittelwert und Standardabweichung) nach den In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen der entsprechenden nano-ZnO/BA+BM1-Formulierung.

Mit einer Aushärtungsfläche von  $12,9 \text{ mm}^2$  wird sowohl die beste Batch-Synthese mit  $10,7 \text{ mm}^2$  als auch die beste kontinuierliche Synthese mit  $11,1 \text{ mm}^2$  nochmals übertroffen, und es wird bereits rund 75 % der Aushärtungsfläche von  $17,3 \text{ mm}^2$  der Irgacure® 651-

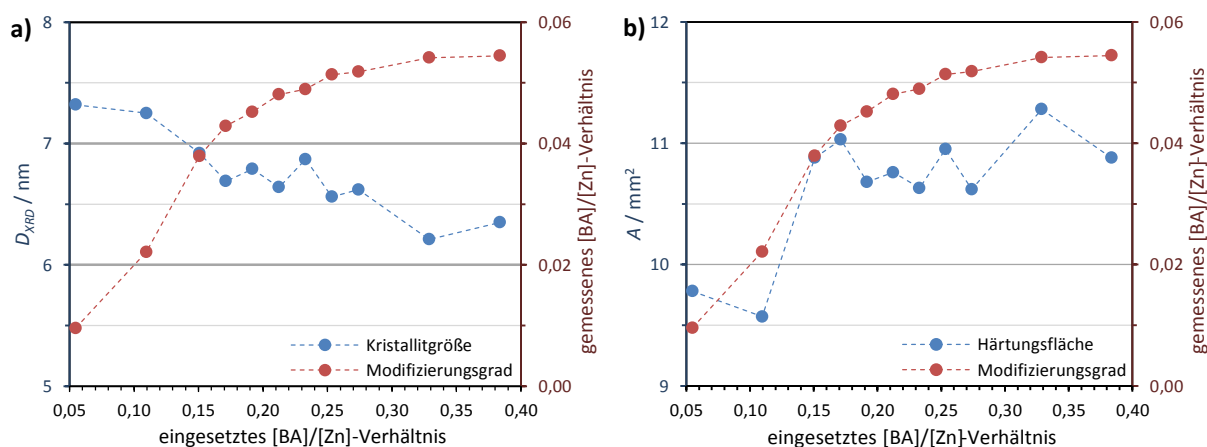
Formulierung erreicht. Aufgrund des hohen Aufwands, der langen Dauer und der geringen Ausbeute ist die Synthese mit Lithiumhydroxid für eine wirtschaftlich sinnvolle Produktion zwar ungeeignet, doch zeigen die Ergebnisse, dass es durch zusätzliche Optimierungsmaßnahmen (z.B. im Bereich der Art des Mediators) nicht unmöglich sein sollte, in den Här- tungsbereich des konventionellen Starters zu gelangen.

### **Einfluss der Oberflächenmodifizierung**

Des Weiteren werden die in Kapitel 6.2 durchgeführten Optimierungsmaßnahmen zur effektiven und effizienten Anbindung des Mediators an die Zinkoxidnanopartikeloberfläche hinsichtlich der Auswirkungen auf die UV-Härtungseigenschaften untersucht.

#### **Modifizierungsgrad**

Zur Untersuchung der Auswirkungen des Modifizierungsgrades werden die in Kapitel 6.2.2 Abbildung 6.34 dargestellten nano-ZnO/BA-Partikel genutzt, die aus einer FIJR-Synthese beim  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis 1,8 stammen ( $D_{XRD}$  von 7,0 nm) und bei unterschiedlichen BA/Zn-Verhältnissen oberflächenmodifiziert wurden. In Abbildung 6.42 a sind nochmals die erhaltenen Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  sowie das nach der Modifizierung gemessene BA/Zn-Verhältnis gegen das bei der Modifizierung eingesetzte BA/Zn-Verhältnis aufgetragen. In Abbildung 6.42 b sind analog die Aushärtungsflächen  $A$  nach der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung der entsprechenden nano-ZnO/BA+BM1-Formulierungen zusammen mit den BA/Zn-Verhältnissen aufgetragen.



**Abbildung 6.42:** a) Auftragung der nach der Oberflächenmodifizierung gemessenen Kristallitgröße  $D_{XRD}$  und des BA/Zn-Verhältnisses gegen das eingesetzte BA/Zn-Verhältnis bei der Oberflächenmodifizierung von nano-ZnO-Partikeln, die mittels FIJR beim  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis 1,8 hergestellt wurden ( $D_{XRD}$  von 7,0 nm). b) Analoge Auftragung mit der Aushärtungsfläche nach der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung der entsprechenden nano-ZnO/BA+BM1-Formulierungen.

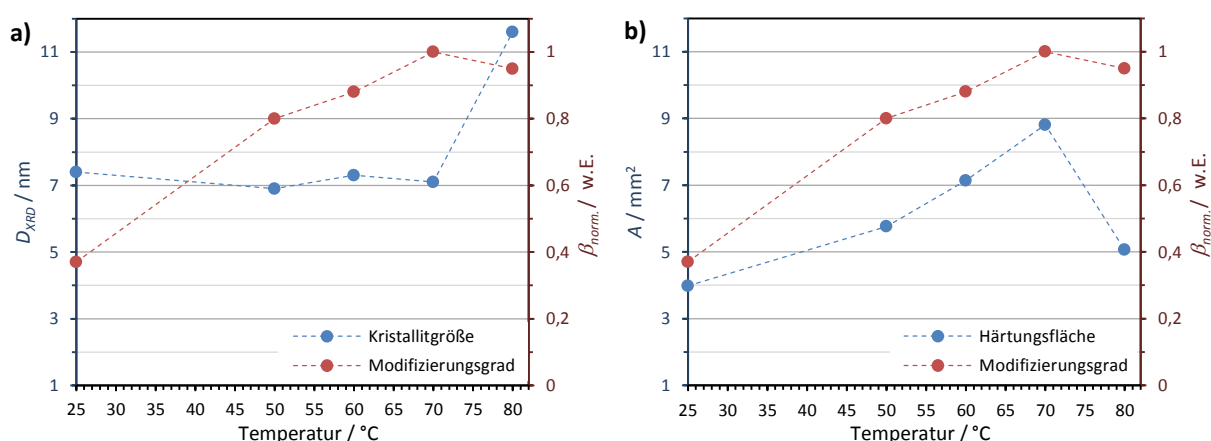
Unterhalb des nach der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup> eingesetzten Verhältnisses von 0,21 ist bis 0,15 keine signifikante Änderung der Aushärtungsfläche erkennbar, die ab 0,11

jedoch stark abfällt. Auch oberhalb vom Verhältnis 0,21 ändert sich die Aushärtungsfläche bis 0,27 nur wenig, bis bei 0,33 eine deutlich größere Fläche erhalten wird, die offensichtlich jedoch hauptsächlich durch die verringerte Partikelgröße verursacht wird.

Eine Erhöhung der für die Oberflächenmodifizierung eingesetzten Menge an Benzoylameisensäure bringt also keinen großen Vorteil, da die Menge des angebondenen Modifikators nicht in dem Maße ansteigt wie die eingesetzte Menge, und der resultierende Zugewinn an Aushärtung nur gering ausfällt und auf Kosten der Ausbeute an Zinkoxidnanopartikeln geht, die durch die überschüssige Benzoylameisensäure teilweise aufgelöst werden. Eine Erniedrigung der eingesetzten Modifikatormenge ist in begrenztem Umfang möglich und erscheint auch sinnvoll, da bis zu etwa 30 % Modifikator eingespart werden kann. Weichen die Kristallitgrößen der eingesetzten nano-ZnO-Partikel vom vorliegenden Fall ab, werden jedoch höchst wahrscheinlich andere Ergebnisse erhalten, so dass die einzusparende Modifikatormenge dann erneut bestimmt werden muss. Nachfolgend wird daher das ursprünglich eingesetzte BA/Zn-Verhältnis von 0,21 beibehalten.

### Temperatur

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Temperatur werden die in Kapitel 6.2.2 Abbildung 6.31 dargestellten nano-ZnO/BA-Partikel genutzt, die aus einer FIJR-Synthese beim  $\text{OH}/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis 2 stammen ( $D_{\text{XRD}}$  von 7,5 nm) und bei unterschiedlichen Temperaturen oberflächenmodifiziert wurden. In Abbildung 6.43 a sind nochmals die nach der Modifizierung erhaltenen Kristallitgrößen  $D_{\text{XRD}}$  sowie die normalisierten Modifizierungsgrade  $\beta_{\text{norm.}}$  aufgetragen. In Abbildung 6.43 b sind analog die Aushärtungsflächen  $A$  nach der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung der entsprechenden nano-ZnO/BA+BM1-Formulierungen aufgetragen.



**Abbildung 6.43:** Auftragung **a)** der erhaltenen Kristallitgröße  $D_{\text{XRD}}$  sowie der normalisierten Modifizierungsgrades  $\beta_{\text{norm.}}$  gegen die Temperatur (25, 50, 60, 70, und etwa 80 °C unter Rückfluss) bei der Oberflächenmodifizierung von nano-ZnO-Partikeln aus einer FIJR-Synthese ( $\text{OH}/\text{Zn}^{2+} = 2$ ,  $D_{\text{XRD}} = 7,5$  nm). **b)** Analoge Auftragung der Aushärtungsfläche nach der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung der entsprechenden nano-ZnO/BA+BM1-Formulierungen.

Dabei geben die Aushärtungsflächen im Wesentlichen den Verlauf des Modifizierungsgrades bei der jeweiligen Temperatur wieder, mit einem starken Anstieg von 4,0 bis 8,8 mm<sup>2</sup> bei Erhöhung der Temperatur von 25 auf 70 °C, und einem starken Rückgang auf 5,1 mm<sup>2</sup> bei 80 °C unter Rückfluss aufgrund des Partikelwachstums. Beim Vergleich mit den Untersuchungen zum Modifizierungsgrad im vorangegangenen Abschnitt fällt jedoch auf, dass die Aushärtungsflächen im Temperaturbereich von 50 bis 70 °C mit abnehmendem Modifizierungsgrad viel stärker abnehmen. Bei einer Erniedrigung der Modifizierung um 20 % (von 70 nach 50 °C) verringert sich die Härtingsfläche von 8,8 auf nur noch 5,8 mm<sup>2</sup>. Dagegen ändert sich die Aushärtungsfläche kaum bei einer Erniedrigung des gemessenen BA/Zn-Verhältnisses um 20 % (vom eingesetzte BA/Zn-Verhältnis 0,21 nach 0,15).

Wie bereits in Kapitel 6.2.2 dargestellt ist für eine stabile Anbindung des Oberflächenmodifikators durch eine Veresterungsreaktion offensichtlich eine möglichst hohe Temperatur erforderlich. Außerdem kann angenommen werden, dass dadurch zusätzlich die Kristallinität der Nanopartikel verbessert und Fehlstellen reduziert werden, die das Elektronenloch binden könnten und so die Reaktion mit dem Mediator vermindern würden. Nachfolgend wird die Oberflächenmodifizierung daher weiter bei 70 °C durchgeführt, da so die höchsten Modifizierungsgrade bei gleich bleibender Kristallitgröße erhalten werden.

### ***Einfluss der Formulierung***

Abschließend werden die in Kapitel 6.3 durchgeführten Optimierungsmaßnahmen für eine möglichst agglomeratfreie Dispergierung der oberflächenmodifizierten Zinkoxidnanopartikel ins Bindemittel hinsichtlich der Auswirkungen auf die UV-Härtungseigenschaften untersucht.

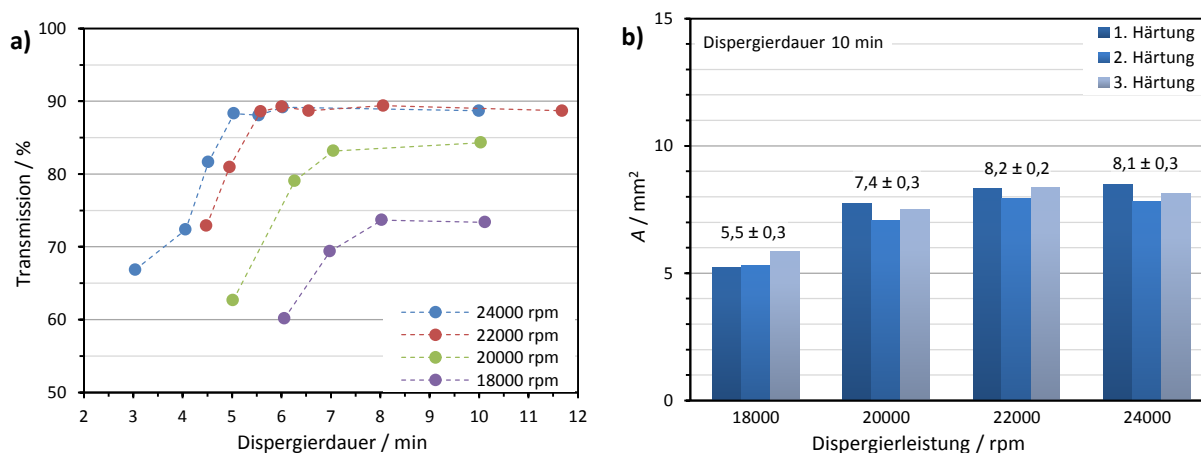
### **Dispergierleistung**

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Dispergierleistung werden die in Kapitel 6.3.2 Abbildung 6.36 dargestellten Formulierungen von nano-ZnO/BA-Partikeln ( $D_{XRD}$  von 7,7 nm) genutzt, die bei unterschiedlichen Homogenisator Drehzahlen dispergiert wurden. In Abbildung 6.44 a ist nochmals die Transmission der nano-ZnO/BA+BM1-Formulierungen nach der Aufarbeitung gegen die Dispergierdauer aufgetragen. Von den Formulierungen mit 10 min Dispergierdauer werden jeweils 3 In-situ-Raman-UV/Vis-Messung durchgeführt. Die daraus erhaltenen Aushärtungsflächen  $A$  sind in Abbildung 6.44 b dargestellt und die aus den Raman- bzw. UV/Vis-Daten berechneten Kennzahlen sind in Tabelle 6.3 zusammen gefasst.

Wie erwartet werden bei den Dispergierleistungen mit den Drehzahlen 22000 und 24000 rpm nahezu gleiche Ergebnisse erhalten. In beiden Fällen ist bereits ausreichend Energiedichte vorhanden, um die Agglomeratbindung zu überwinden und die Partikel gleichmäßig zu dispergieren und so eine hohe Anzahl an Initiationszentren zu schaffen. Auch die stärker getrübbten Formulierungen mit den Drehzahlen 18000 und 20000 rpm zeigen erwartungsgemäß eine starke Abnahme der Aushärtungsperformance, da hier die Energiedichte für eine vollständige Dispergierung nicht ausreichend ist, und sich die Transmission mit



zunehmender Dispergierdauer asymptotisch einem Grenzwert annähert, der nicht überschritten werden kann.



**Abbildung 6.44:** Auftragung **a)** der Transmission der aufgearbeiteten Formulierungen von nano-ZnO/BA-Partikeln ( $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+} = 2$ ,  $D_{\text{XRD}}$  von 7,7 nm) bei verschiedenen Homogenisatordrehzahlen (18000, 20000, 22000 und 24000 rpm) gegen die Dispergierdauer. **b)** Säulendiagramm (mit Mittelwert und Standardabweichung) der Aushärtungsflächen  $A$  nach In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen der Formulierungen mit 10 min Dispergierdauer.

**Tabelle 6.3:** Zusammenfassung der Mittelwerte mit Standardabweichung der berechneten Kennzahlen (Inhibitionszeit  $t_i$ , Verschiebungszeit  $t_s$ , Endzeit  $t_f$ , Geschwindigkeitskonstante  $k$ , Aushärtegrad  $\alpha$ ) sowie der ausgemessenen Fläche  $A$  und Dicke  $d$  der Aushärtefilme, erhalten aus jeweils 3 In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen der in Abbildung 6.44 dargestellten Formulierungen mit 10 min Dispergierdauer.

		Dispergierleistung / rpm			
		18000	20000	22000	24000
Raman	$t_i / 10^3$ Blitze	17,9 ± 0,4	7,0 ± 0,4	5,3 ± 0,2	5,4 ± 0,3
	$t_s / 10^3$ Blitze	21,9 ± 0,5	9,9 ± 0,3	7,0 ± 0,2	7,2 ± 0,2
	$t_f / 10^3$ Blitze	33,8 ± 0,5	18,4 ± 0,4	12,3 ± 0,3	12,4 ± 0,4
	$k / (10^3 \text{ Blitze})^{-1}$	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1
	$\alpha / \%$	35,7 ± 3,4	42,9 ± 3,8	49,3 ± 2,1	47,9 ± 2,8
UV/Vis	$t_i / 10^3$ Blitze	12,6 ± 0,4	6,5 ± 0,3	5,9 ± 0,2	6,0 ± 0,3
	$t_s / 10^3$ Blitze	15,9 ± 0,3	8,6 ± 0,3	7,5 ± 0,1	7,7 ± 0,2
	$t_f / 10^3$ Blitze	25,7 ± 0,5	14,9 ± 0,3	12,3 ± 0,4	12,6 ± 0,3
	$k / (10^3 \text{ Blitze})^{-1}$	0,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1
Mikroskop	$A / \text{mm}^2$	5,5 ± 0,3	7,4 ± 0,3	8,2 ± 0,2	8,1 ± 0,3
Messuhr	$d / \mu\text{m}$	98 ± 1	98 ± 1	99 ± 1	97 ± 1

Beim Vergleich der Raman- mit den UV/Vis-Daten fällt außerdem auf, dass sich diese Werte mit zunehmender Trübung der Formulierung auch zunehmend stärker unterscheiden. Durch die höhere Rückstreuung wird die UV-Vis-Strahlung weitgehend an der Filmoberfläche absorbiert, so dass die Flächenhärtung überwiegt und die mit der Raman-Strahlung gemessene

Tiefenhärtung viel stärker abnimmt. Daher wird, wie bereits in Kapitel 6.3.2 diskutiert, die maximale Dispergierleistung von 24000 rpm für 10 min beibehalten, um eine vollständige Dispergierung zu gewährleisten für eine gleichmäßige Aushärtung über die gesamte Filmdicke.

## 6.4.2 UV-Labortrockner

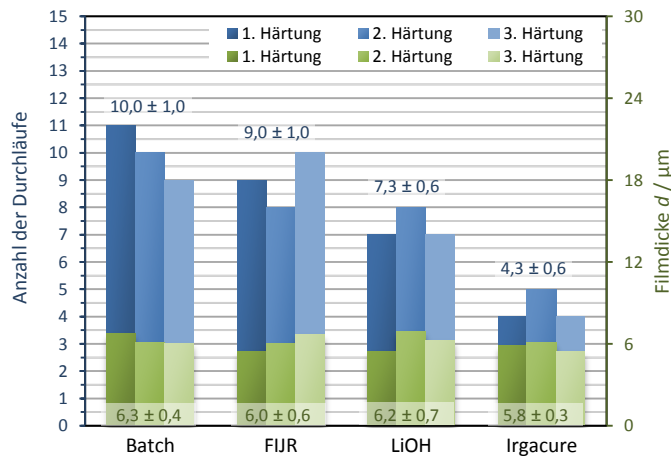
Zur Überprüfung der Härtungseigenschaften unter praxisnahen Bedingungen wird zusätzlich eine konventionelle in der Industrie allgemein etablierte Härtungsmessung an einer UV-Labortrockenanlage durchgeführt (Kapitel 5.10). Dazu werden Glasplatten mit einer etwa 6 µm dicken Schicht der Formulierungen der nano-ZnO/BA-Partikel im Bindemittel BM1 beschichtet. Diese „Probedrucke“ werden dann mit definierter Geschwindigkeit und bei definierter Strahlungsintensität durch die UV-Labortrockneranlage gefördert, und die Aushärtung wird mittels Fingerabdruck überprüft. Der Vorgang wird so oft wiederholt bis die Beschichtung soweit ausgehärtet ist, dass kein Fingerabdruck mehr erhalten wird, und die Anzahl der Durchläufe dient so als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation.

### **Benchmark**

Für diese Vergleichsmessung der Härtungsgeschwindigkeit mit dem konventionellen Photoinitiator als Benchmark, werden die 3 Formulierungen mit Zinkoxidnanopartikeln gewählt, die bereits bei der Härtungsmessung mittels In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie im vorangegangenen Kapitel 6.4.1 die besten Ergebnisse lieferten:

- 1) Aus einer Batch-Synthese nach der ursprünglichen Vorgehensweise<sup>[2]</sup> mit der kleinsten auf diese Weise erhaltenen Kristallitgröße  $D_{XRD}$  von 5,2 nm nach der Oberflächenmodifizierung.
- 2) Aus einer kontinuierlichen FIJR-Synthese mit optimiertem Setup und bei einer OH<sup>-</sup>/Zn<sup>2+</sup>-Stöchiometrie von 1,8 mit einer Kristallitgröße  $D_{XRD}$  von 6,4 nm nach der Oberflächenmodifizierung.
- 3) Aus 5 vereinigten Synthesen mit LiOH als Fällungsmittel und einer Kristallitgröße  $D_{XRD}$  von 5,4 nm nach der Oberflächenmodifizierung.

Analog zur In-situ-Raman-UV/Vis-Messung wird der konventionelle Photoinitiator Irgacure® 651, wie in der Industrie üblich, 5 %ig ins Bindemittel BM1 formuliert, und von den nano-ZnO/BA-Partikeln wird aufgrund des nachteiligen Anzahl/Volumen-Verhältnisses wieder eine 10 %ige Formulierung eingesetzt. Von diesen 4 Formulierungen werden jeweils 3 Härtungsmessungen durchgeführt. Die Mittelwerte mit Standardabweichung der erforderlichen Durchläufe für die vollständige Härtung sind zusammen mit den gemessenen Schichtdicken in Abbildung 6.45 als Säulendiagramm zusammen gefasst.



**Abbildung 6.45:** Säulendiagramm (mit Mittelwert und Standardabweichung) der erforderlichen Anzahl an Durchläufen sowie der erhaltenen Schichtdicken  $d$  bei Härtungsmessungen mittels UV-Labortrockner von Formulierungen des Bindemittels BM1 mit 10 wt% der 3 besten nano-ZnO/BA-Partikel (Batch-, FIJR- und LiOH-Synthese) sowie mit 5 wt% Irgacure® 651.

Die Ergebnisse geben zum größten Teil die Verhältnisse wieder, die bereits bei den In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen erhalten wurden. Allerdings fallen die Werte für die Zinkoxidnanopartikel-Formulierungen hier etwas ungünstiger aus. So erreicht die Formulierung aus der LiOH-Synthese nur noch knapp 60 % der Aushärtungsgeschwindigkeit des konventionellen Starters im Gegensatz zu den rund 75 % im vorangegangenen Kapitel. Möglicherweise kommen hier wegen der geringen Schichtdicke die vorteilhaften Tiefenhärtungseigenschaften der Nanoinitiatoren nicht zum Tragen, die diese aufgrund der wesentlich tiefer liegenden Bandkante gegenüber den konventionellen Initiatoren haben. Auch zwischen den Formulierungen aus der Batch- und der FIJR-Synthese sind hier die Unterschiede in der Aushärtung größer. Offensichtlich bleiben die Partikel mit der  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Stöchiometrie 1,8 durch die positive Überschussladung besser dispergiert bei der Verdünnung der Formulierung mit Ethanol, die für die Herstellung der dünnen Beschichtung erforderlich ist.

## 7 UPSCALING DER SYNTHESE UND VERARBEITUNG DER ZNO-NANOPARTIKEL

Nach den umfangreichen Optimierungsmaßnahmen im Labormaßstab (Kapitel 6), mit denen eine deutliche Verbesserung der UV-Härtung sowie eine wesentliche Steigerung der Effizienz und Reproduzierbarkeit der Herstellungsprozesse und Charakterisierungsmethoden erreicht wurde, soll nun die Aufskalierung in den Technikumsmaßstab erfolgen.

Dank des dazu genutzten Freistrahlkollisionsreaktors als kontinuierliches Durchflusssystem mit stark verkleinerter Geometrie des Reaktionsraums entfallen größtenteils die aufwendigen Reinigungs- und Äquilibrierungsschritte wie sie zwischen Batch-Synthesen benötigt werden, so dass prinzipiell beliebige Produktionsmengen hergestellt werden können, die nur noch durch die Laufzeit begrenzt sind. Zusätzlich können mehrere Reaktoren parallel genutzt werden (Numbering-up) oder es kann eine zusätzliche Aufskalierung im herkömmlichen Sinn durch Vergrößerung des Strahldurchmessers durchgeführt werden. Im letzten Fall muss allerdings z.B. bei einer Verdopplung des Strahldurchmessers die Flussrate vervierfacht werden, um dieselbe Fließgeschwindigkeit für vergleichbare Mischungsbedingungen zu erhalten.

### 7.1 Synthese der ZnO-Nanopartikel

Die Zinkoxidnanopartikel werden nach derselben Synthesevorschrift mit dem FIJR in kontinuierlicher Prozessführung hergestellt, mit der das bisher beste auf diese Weise erhaltene Ergebnis von  $11,1 \text{ mm}^2$  Aushärtungsfläche nach der Härtungsmessung mittels In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie bei einer Kristallitgröße von  $6,4 \text{ nm}$  nach der Oberflächenmodifizierung erreicht wurde.

Dazu wird das FIJR-Mischsystem mit optimiertem Setup ( $120^\circ$  Scheitelwinkel und  $1,5 \text{ cm}$  Freistrahlabstand) mit den Zahnradpumpen bei einer Eduktflussrate  $Q_E$  von  $525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  sowie einem  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis von  $1,8$  eingesetzt und die Reaktionsmischung wird in einem Rührkessel unter starkem Rühren gesammelt und nach Beendigung der Fällung noch  $1 \text{ h}$  gerührt, um die Wasserdesorption von den Zinkoxidpartikeln zu gewährleisten und Partikelwachstum während der nachfolgenden Aufarbeitung zu verhindern. Diese wird ebenfalls analog zu den Arbeiten im Labormaßstab durchgeführt, mit dem Unterschied, dass für die Zentrifugation eine explosionsgeschützte Durchflusszentrifuge und für die Redispergierung eine Dissolverscheibe genutzt werden (Kapitel 4.2.3).

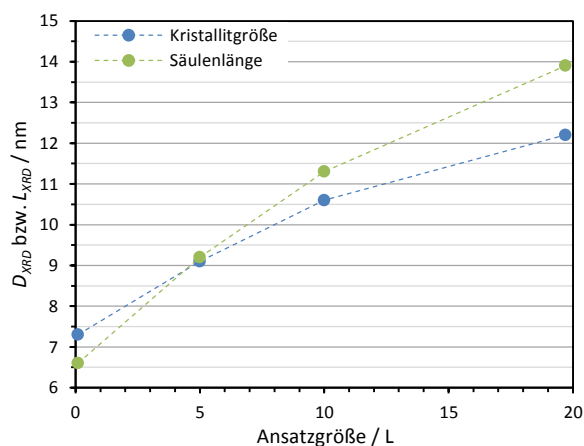
#### 7.1.1 Syntheseparameter

Bei den Untersuchungen zur Optimierung der Zinkoxidnanopartikel-Synthese hat sich bereits herausgestellt, dass die beiden kritischsten Parameter bei der Aufskalierung die Ansatzgröße

und die Temperatur im Rührkessel sind (Kapitel 6.1.4). Daher werden diese nachfolgend jeweils in einer Versuchsreihe untersucht.

### Ansatzgröße

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Ansatzgröße wird eine FIJR-Synthese durchgeführt, die nach 20 min Laufzeit eine Reaktionsmischung von 20 L ergibt, und jeweils zu Beginn, bei 5 und bei 10 L werden 100 mL Reaktionsmischung entnommen und noch 1 h separat gerührt. In Abbildung 7.1 sind die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  und Säulenlängen  $L_{XRD}$  der entsprechenden aufgearbeiteten nano-ZnO-Partikel aufgetragen.



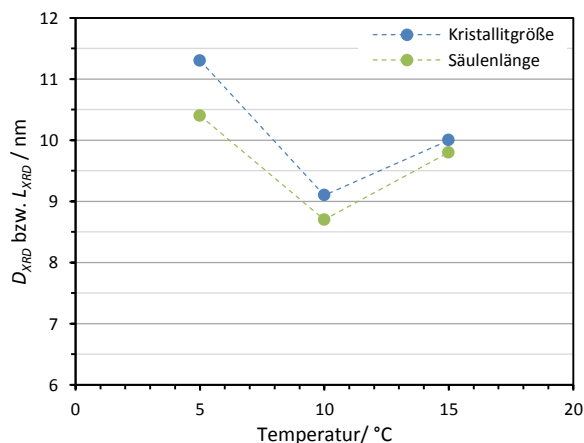
**Abbildung 7.1:** Auftragung der Kristallitgröße  $D_{XRD}$  und Säulenlängen  $L_{XRD}$  von nano-ZnO-Partikeln aus einer FIJR-Synthese mit 20 L Ansatzgröße (1,5 cm Freistrahlabstand,  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+} = 1,8$  und  $Q_E = 525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), wobei jeweils 100 mL Reaktionsmischung zu Beginn, bei 5 und bei 10 L entnommen und noch 1 h separat gerührt werden.

Zu Beginn der Synthese kann mit 7,3 nm ein ähnlich guter Wert wie bei der Synthese im Labormaßstab (Abbildung 6.29) mit 6,9 nm realisiert werden. Jedoch steigt mit zunehmender Ansatzgröße die Kristallitgröße über 9,1 und 10,6 bis schließlich 12,2 nm stark an, und auch die Säulenlänge nimmt ab 5 L Ansatzgröße von 9,2 über 11,3 bis 13,8 nm immer weiter zu. Wie bereits in Kapitel 6.1.4 vermutet, führen offenbar die allmähliche Erwärmung der Reaktionsmischung sowie die stetige punktuelle Temperaturerhöhung an der Einlaufstelle, die durch die exotherme Fällungsreaktion bedingt wird, zu verstärktem Wachstum sphärischer und elongierter Partikel. Zur Vermeidung dieses Wachstums sollte die Reaktionsmischung also zusätzlich gekühlt werden.

### Temperatur

Zur Bestimmung der optimalen Kühltemperatur werden 3 FIJR-Synthesen mit einer Ansatzgröße von 10 L durchgeführt, wobei der Rührkessel mit der Reaktionsmischung mittels Kühlmantel jeweils auf 15, 10 und 5 °C temperiert wird. In Abbildung 7.2 sind die Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  und Säulenlängen  $L_{XRD}$  der erhaltenen Zinkoxidnanopartikel aufgetragen. Bei

15 °C Temperierung ist bereits ein signifikanter Rückgang des elongierten Wachstums gegenüber der ungekühlten Synthese (Abbildung 7.1) zu erkennen. Bei der Kühlung mit 10 °C nimmt auch die Kristallitgröße mit 9,1 nm deutlich ab gegenüber der ungekühlten Variante mit 10,6 nm. Bei 5 °C wird allerdings wieder eine wesentlich höhere Kristallitgröße von 11,3 nm erhalten.



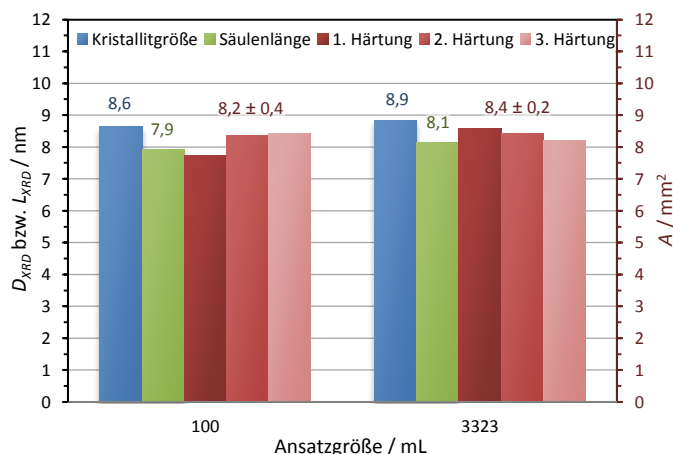
**Abbildung 7.2:** Auftragung der Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  und Säulenlängen  $L_{XRD}$  von nano-ZnO-Partikeln aus 3 FIJR-Synthesen mit 10 L Ansatzgröße (1,5 cm Freistrahlabstand,  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+} = 1,8$  und  $Q_E = 525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), wobei der Rührkessel mit der Reaktionsmischung mittels Kühlmantel jeweils auf 15, 10 und 5 °C temperiert wird.

Bei größeren Ansätzen kann also ungewolltes Partikelwachstum aufgrund der Reaktionswärme aus der Zinkoxidnanopartikel-Fällung durch Kühlung der Reaktionsmischung vermindert werden. Dabei wird elongiertes Wachstum durch Verringerung der Reaktionskinetik der selektiven Aggregation in kristallographischer c-Richtung offensichtlich vollständig verhindert. Dagegen lässt sich das sphärische Wachstum nur in begrenztem Umfang unterdrücken. Wie bereits in Kapitel 6.1.4 diskutiert, ist bei der niedrigen Temperatur vermutlich die Wasserdesorption aus der Kondensationsreaktion von Zinkhydroxid zu Zinkoxid kinetisch gehemmt, so dass es zur Aggregation und/oder Ostwald-Reifung durch den reaktiven Zinkhydroxid-Anteil oder auf der Partikeloberfläche adsorbiertes Wasser kommt. Daher wird nachfolgend die FIJR-Synthese bei einer Temperierung des Rührkessels von 10 °C durchgeführt, bei der elongiertes Wachstums wirksam gehemmt und die Kinetik der Wasserdesorption gerade noch ausreichend ist.

## 7.2 Oberflächenmodifizierung der ZnO-Nanopartikel

Die Oberflächenmodifizierung wird analog zum Labormaßstab im Rührkessel bei 70 °C durchgeführt. Dazu wird die ethanolische Lösung des Oberflächenmodifikators im BA/Zn-Verhältnis von 0,21 mittels Peristaltikpumpe bei  $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  zugegeben und nach Beendigung der Zugabe wird noch 45 min gerührt.

Zur Untersuchung der Auswirkungen der Ansatzgröße werden die in Abbildung 7.2 dargestellten nano-ZnO-Partikel genutzt, die bei 10 °C Temperierung hergestellt wurden ( $D_{XRD} = 9,1$  nm). Dazu werden von den 3333 mL der aufgearbeiteten ethanolischen nano-ZnO-Dispersion vorab 100 mL abgetrennt, um eine separate Oberflächenmodifizierung im herkömmlichen Maßstab durchzuführen. In Abbildung 7.3 sind die erhaltenen Kristallitgrößen  $D_{XRD}$  und Säulenlängen  $L_{XRD}$  nach der Oberflächenmodifizierung sowie die nach der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung erhaltenen Aushärtungsflächen  $A$  aufgetragen.



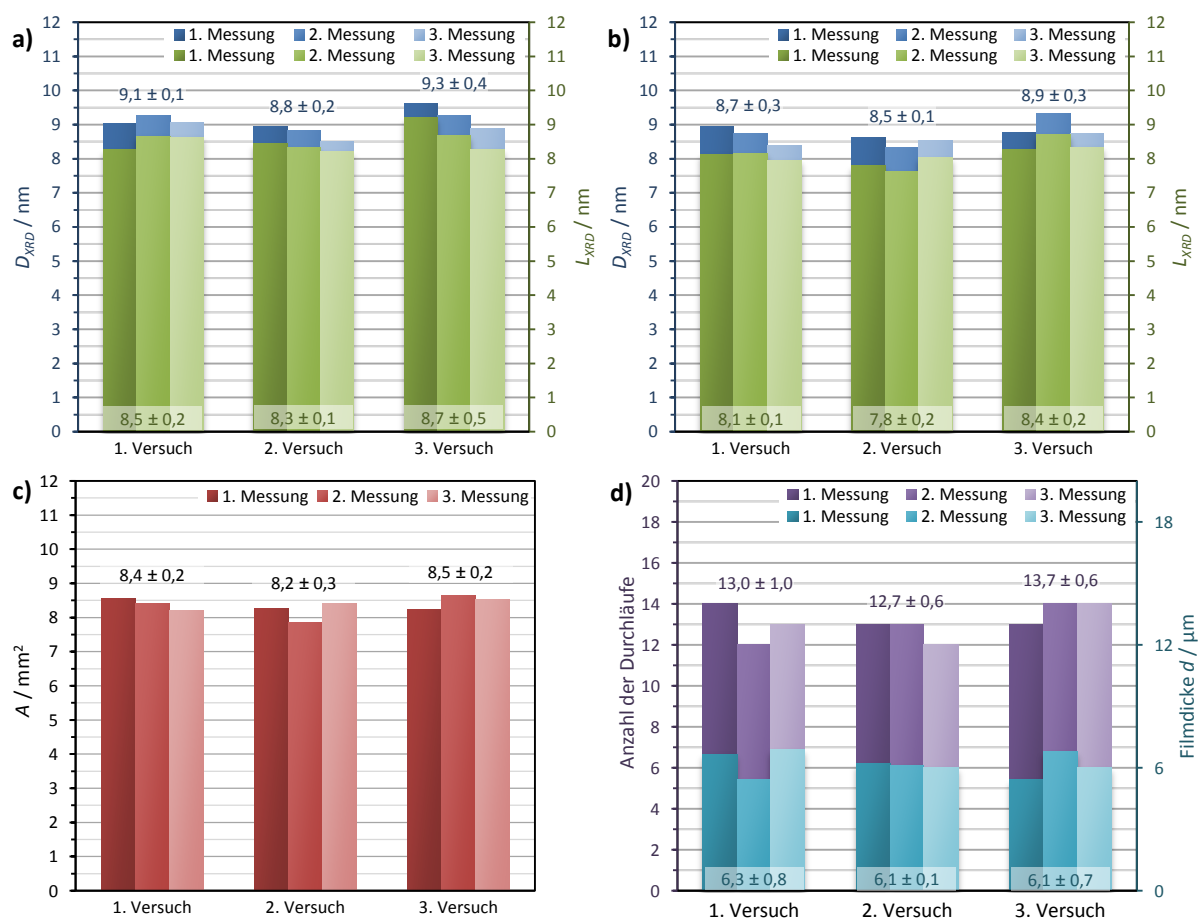
**Abbildung 7.3:** Säulendiagramm von Kristallitgröße  $D_{XRD}$  und Säulenlänge  $L_{XRD}$  der nano-ZnO-Partikel der FIJR-Synthese in Abbildung 7.2 mit 10 °C Kühlung ( $D_{XRD} = 9,1$  nm) nach der Oberflächenmodifizierung von unterschiedlichen Ansatzgrößen (100 und 3323 mL) sowie der Aushärtungsflächen  $A$  (mit Mittelwert und Standardabweichung) nach den In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen der entsprechenden nano-ZnO/BA+BM1-Formulierungen.

Sowohl bei der Oberflächenmodifizierung im kleinen als auch im großen Ansatz werden nahezu gleiche Werte erhalten, so dass in diesem Größenbereich ein Einfluss auf die Partikelgröße oder die Aushärtung ausgeschlossen werden kann.

### 7.3 Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit werden, wie in den beiden vorangegangenen Kapiteln 7.1 und 7.2 beschrieben, 3 FIJR-Synthesen mit jeweils einer Ansatzgröße von 10 L bei 10 °C Temperierung und die Oberflächenmodifizierung durchgeführt. Von den entsprechenden Formulierungen werden jeweils 3 Messungen der Kristallitgröße  $D_{XRD}$  und der Säulenlänge  $L_{XRD}$  sowie der Aushärtung mittels In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie und UV-Labortrockner durchgeführt. Mit Mittelwerten und Standardabweichungen bei den Kristallitgrößen und Säulenlängen vor und nach der Modifizierung von  $9,0 \pm 0,3$  und  $8,5 \pm 0,2$  nm bzw.  $8,7 \pm 0,2$  und  $8,1 \pm 0,3$  nm (Abbildung 7.4 a und b) sowie  $8,4 \pm 0,1$   $\text{mm}^2$  bei den Aushärtungsflächen nach den In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen und  $13,1 \pm 0,5$  bei der Anzahl der Durchläufe des UV-Labortrockners mit  $6,2 \pm 0,1$   $\mu\text{m}$  gehärteter Schichtdicke (Abbildung 7.4 c

und d) wird dabei eine vergleichbar gute Reproduzierbarkeit wie bei den Ergebnissen im Labormaßstab erhalten.

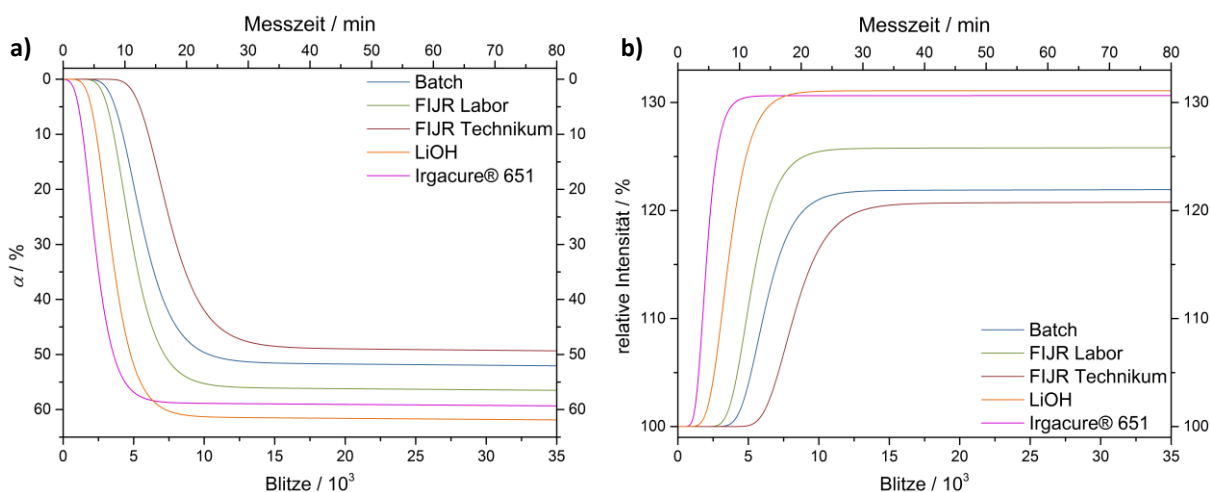


**Abbildung 7.4:** Säulendiagramme (mit Mittelwert und Standardabweichung) von jeweils 3 Messungen **a)** der Kristallitgröße  $D_{XRD}$  und Säulenlänge  $L_{XRD}$  vor und **b)** nach der Oberflächenmodifikation sowie **c)** der Aushärtungsfläche  $A$  nach der In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie und **d)** der Anzahl der Durchläufe beim UV-Labortrockner, von nano-ZnO-Partikeln erhalten aus jeweils 3 FIJR-Synthesen (1,5 cm Freistrahlabstand,  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+} = 1,8$  und  $Q_E = 525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) mit 10 L Ansatzgröße bei 10 °C Temperierung mit entsprechender Oberflächenmodifizierung und Formulierung.



## 8 EVALUATION

Zum genauen Vergleich mit dem konventionellen Photoinitiator Irgacure® 651 als Benchmark und zur Beurteilung der erreichten Ergebnisse im Labor- und im Technikumsmaßstab sind an dieser Stelle nochmals die wichtigsten Resultate zusammen gefasst. Dazu werden wie in Kapitel 6.4.2 Abbildung 6.45 die 3 besten Formulierungen mit Zinkoxidnanopartikeln aus Batch-, FIJR- bzw. LiOH-Synthesen im Labormaßstab sowie die in Kapitel 7.3 Abbildung 7.4 dargestellten Formulierungen mit Zinkoxidnanopartikeln aus FIJR-Synthesen im Technikumsmaßstab mit optimierter Vorgehensweise gewählt. In Abbildung 8.1 sind die Gompertz-Anpassungen an die Mittelwerte der jeweiligen Raman- und UV/Vis-Daten dargestellt, und in Tabelle 8.1 sind die entsprechenden Kennzahlen der Härtung mittels In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie bzw. Labortrockner sowie die Kristallitgrößen zusammen gestellt.



**Abbildung 8.1:** Auftragung der Gompertz-Anpassung an die Mittelwerte von In-situ-Raman-UV/Vis-Messungen von Formulierungen mit dem Bindemittel BM1 und 10 wt% nano-ZnO/BA-Partikeln (aus Batch-, FIJR/Labor-, FIJR/Technikum-, LiOH-Synthese) bzw. 5 wt% Irgacure® 651 **a)** als Aushärtegrad  $\alpha$  (aus den Raman-Daten) sowie **b)** als relative Intensität (aus den UV/Vis-Daten) gegen die Anzahl der UV-Blitze bzw. die Messzeit.

Ein Vergleich zwischen der Batch- und der FIJR-Synthese im Labormaßstab ergibt eine deutliche Beschleunigung der Aushärtung und Erhöhung des Aushärtegrades. Durch die Umstellung auf eine reproduzierbare, kontinuierliche Prozessführung kann mit 6,4 nm zwar nicht die kleinste im Batch-Prozess erhaltene Kristallitgröße von 5,2 nm erreicht werden, doch wird durch einen definierten  $\text{Zn}^{2+}$ -Überschuss bei der Fällung die Oberflächenmodifizierung, die Dispergierbarkeit im Bindemittel und die Reaktivität des Elektron-Loch-Paares wesentlich verbessert, so dass bereits knapp 50 % der Aushärtungsgeschwindigkeit des konventionellen Initiators bei der industrieüblichen Messung mittels UV-Labortrockner erhalten werden.

Beim Vergleich mit der FIJR-Synthese im Technikumsmaßstab zeigt sich jedoch, dass die im Labormaßstab erreichten Verbesserungen mit den bisherigen Mitteln noch nicht verlustfrei

aufskaliert werden können. Der schnellen und exothermen Fällungsreaktion ist zur Beendigung der langsamen Kondensationsreaktion von Zinkhydroxid zu Zinkoxid unter Wasserabspaltung ein Rührprozess nachgeschaltet. Dabei kann durch geeignete Kühlung zwar elongiertes Wachstum, nicht jedoch sphärisches Wachstum der Partikel verhindert werden, da so auch die Wasserdesorption von ihrer Oberfläche verlangsamt wird. Mit dem UV-Labortrockner kann daher nur noch rund 30 % der Aushärtungsgeschwindigkeit des konventionellen Initiators erreicht werden, wohingegen beim Vergleich der Endzeiten aus den Raman-Daten der In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie immerhin noch knapp 40 % erreicht werden, aufgrund der wesentlich besseren Tiefenhärtungseigenschaften der Nanopartikel, bei denen die Bandkante bei bedeutend höheren Wellenlängen liegt als die Absorption der konventionellen Initiatoren.

**Tabelle 8.1:** Zusammenfassung der Kristallitgröße  $D_{XRD}$ , Mittelwerte mit Standardabweichung der Kennzahlen der Härtung mittels In-situ-Raman-UV/Vis-Spektroskopie (Inhibitionszeit  $t_i$ , Verschiebungszeit  $t_s$ , Endzeit  $t_f$ , Geschwindigkeitskonstante  $k$ , Aushärtegrad  $\alpha$ , Aushärtungsfläche  $A$  und Dicke  $d$  der Aushärtefilme) bzw. Labortrockner (Anzahl der Durchläufe und Dicke  $d$  der gehärteten Beschichtung) von Formulierungen mit dem Bindemittel BM1 und 10 wt% nano-ZnO/BA-Partikeln (aus Batch-, FIJR/Labor-, FIJR/Technikum-, LiOH-Synthese) bzw. 5 wt% Irgacure® 651.

		10 wt% nano-ZnO/BA				5 wt% Irgacure® 651
		Batch	FIJR Labor	FIJR Technikum	LiOH	
Kristallitgröße	$D_{XRD} / \text{nm}$	5,2	6,4	8,7	5,4	-
Raman	$t_i / 10^3 \text{ Blitze}$	3,5 ± 0,3	3,0 ± 0,2	5,2 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,0 ± 0,2
	$t_s / 10^3 \text{ Blitze}$	5,0 ± 0,2	4,3 ± 0,2	6,8 ± 0,2	3,0 ± 0,2	1,9 ± 0,1
	$t_f / 10^3 \text{ Blitze}$	9,4 ± 0,4	8,1 ± 0,3	11,7 ± 0,4	6,2 ± 0,3	4,6 ± 0,3
	$k / (10^3 \text{ Blitze})^{-1}$	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,1 ± 0,2
	$\alpha / \%$	51,3 ± 1,3	55,8 ± 1,0	48,5 ± 2,5	61,2 ± 3,2	58,7 ± 0,8
UV/Vis	$t_i / 10^3 \text{ Blitze}$	4,4 ± 0,3	3,7 ± 0,2	6,2 ± 0,2	3,3 ± 0,2	1,3 ± 0,2
	$t_s / 10^3 \text{ Blitze}$	5,7 ± 0,2	4,8 ± 0,3	7,7 ± 0,1	4,3 ± 0,1	1,9 ± 0,2
	$t_f / 10^3 \text{ Blitze}$	9,6 ± 0,3	8,2 ± 0,3	12,2 ± 0,3	7,5 ± 0,2	3,6 ± 0,1
	$k / (10^3 \text{ Blitze})^{-1}$	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1
Mikroskop	$A / \text{mm}^2$	10,7 ± 0,3	11,1 ± 0,3	8,4 ± 0,1	12,9 ± 0,4	17,7 ± 0,4
Messuhr	$d / \mu\text{m}$	98 ± 1	98 ± 1	97 ± 1	99 ± 1	98 ± 1
Labortrockner	Durchläufe	10,0 ± 1,0	9,0 ± 1,0	13,1 ± 0,5	7,3 ± 0,6	4,3 ± 0,6
Messuhr	$d / \mu\text{m}$	6,3 ± 0,4	6,0 ± 0,6	6,2 ± 0,1	6,2 ± 0,7	5,8 ± 0,3

Zwar ist der Gewichtsanteil an modifizierten Zinkoxidnanopartikeln in der Formulierung mit 10 wt% doppelt so groß wie der des konventionellen Initiators mit 5 wt%, jedoch ergibt sich aufgrund des Anzahl/Volumen-Verhältnisses im Bindemittelsystem im Vergleich zum molekularen Radikalstarter selbst bei einer Partikelgröße von nur 5 nm ein enormer anzahlbe-

dingter Nachteil von etwa 760 zu 1 (Abbildung 3.6), so dass die Nanopartikel eigentlich sogar viel schneller härten. Auch die Alternativ-Synthese mit LiOH als Fällungsmittel, die zwar wenig für ein Upscaling geeignet ist, die in dieser Arbeit jedoch die besten Härtungsergebnisse mit Zinkoxidnanopartikeln liefert, verdeutlichen noch einmal das Potential für die Anwendung als Photoinitiator. Mit  $\text{Zn}^{2+}$ -Überschuss und der abschirmenden Wirkung von Zinkacetat und Lithiumhydroxid sowie Ausschluss von elongiertem Wachstum bei der Synthese können eine Kristallitgröße von 5,4 nm und 60 % der Aushärtungsgeschwindigkeit des konventionellen Initiators bei der industrieüblichen Messung mittels UV-Labortrockner erreicht werden. Und nicht zuletzt werden bei den Raman-Endzeiten sogar rund 75 % der Tiefenhärtungsgeschwindigkeit des konventionellen Initiators erreicht, so dass auch zukünftig weitere Entwicklungsarbeiten als gerechtfertigt erscheinen.

## 9 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit, die in der Endphase des BMBF-Projekts „Nanocure“ und während des BMWi-Nachfolgeprojekts „SIGNO“ entstand, war Optimierung und Upscaling der Synthese oberflächenfunktionalisierter Zinkoxid-Halbleiternanokristalle, die beim UV-Offsetdruck als Photoinitiatoren zur radikalischen Polymerisation des Bindemittels eingesetzt werden können. In einer Patentverwertungsoffensive sollten dann potentielle Industriepartner bemustert werden, die an einem Ersatz der konventionell genutzten molekularen Photoinitiatoren interessiert sind, da diese toxikologisch bedenklichen Substanzen durch Migration aus dem gehärteten Bindemittel als erhöhtes Gesundheitsrisiko identifiziert wurden.

Dazu wurden auf Grundlage der patentierten Vorgehensweise in zahlreichen Versuchsreihen bei Synthese, Oberflächenmodifizierung und Formulierung der Zinkoxidnanopartikel sowie deren UV-Härtungsmessung die Parameter identifiziert, mit denen eine deutliche Verbesserung der Aushärtung erreicht wurde sowie eine wesentliche Steigerung von Effizienz und Reproduzierbarkeit der Herstellungsprozesse und Charakterisierungsmethoden realisiert wurde, die für ein Upscaling erforderlich sind. Den Hauptteil bildete dabei die Syntheseoptimierung, die aufgrund der Komplexität der schnellen und simultanen Abläufe bei der nass-chemischen Fällungsreaktion vorwiegend auf empirischem Weg erarbeitet und mit einer Umstellung auf ein geeignetes Mischungssystem für die Eduktlösungen in kontinuierlicher Prozessführung schließlich erfolgreich umgesetzt wurde. Die erhaltenen optimierten Methoden wurden schließlich vom Labor- in den Technikumsmaßstab übertragen und validiert.

Zur Charakterisierung der Struktur und Identifizierung unerwünschter Nebenprodukte wurden die Proben neben Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) insbesondere mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) mit Analyse der Kristallitgröße untersucht, die als Ziel der Optimierungsmaßnahmen bei der Nanopartikelsynthese möglichst klein werden sollte, um die Performance der UV-Aushärtung zu erhöhen. Die quantitative Analyse ausgewählter Nanopartikel-Proben hinsichtlich des Metallgehalts zur Bestimmung der Syntheseausbeute wurde mittels Optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) durchgeführt. Die Anbindung des Mediators an die Nanopartikel nach der Oberflächenmodifikation wurde qualitativ mittels Infrarotspektroskopie (IR) mit einem HATR-Probenträger überprüft. Darüber hinaus wurde bei ausgewählten Proben mittels Raman-spektroskopie (Raman) quantitativ die Menge des angebondenen Mediators analysiert. Neben der Bestimmung der Anregungswellenlänge von Zinkoxidnanopartikeln und Formulierungskomponenten wurde UV/Vis-Spektroskopie (UV/Vis) zur qualitativen Beurteilung der Aufreinigung nach der Oberflächenmodifizierung sowie des Dispergiererfolges nach der Formulierung ins Bindemittelsystem eingesetzt. Die Untersuchung der Kinetik der UV-Aushärtung erfolgte mittels einer kombinierten In-situ-Raman-UV/Vis-Messung<sup>[1]</sup>, wobei durch Analyse der erhaltenen Raman- bzw. UV/Vis-Daten die kinetischen Kennzahlen der Tiefen- bzw. Flächenhärtung bestimmt wurden. Außerdem konnte die Aushärtungsperfor-

mance für vergleichende Betrachtungen anschaulich durch lichtmikroskopische Vermessung der Fläche der nach der Messung erhaltenen Aushärtungsfilme dargestellt werden. Schließlich wurde auch eine industrieübliche Prüfmethode per Fingerabdruck zur Kontrolle der Härtingsqualität nach Aushärtung von Probedrucken mittels UV-Labortrockner genutzt.

### Synthese

Nach theoretischen Überlegungen (Kap. 3.2.3) und praktischen Erfahrungen hat die Größe der Nanopartikel einen maßgeblichen Einfluss auf die UV-Aushärtungsgeschwindigkeit, so dass die Optimierung der Synthese der ZnO-Nanopartikel im Wesentlichen auf eine Verkleinerung der mittleren Partikelgröße auf um die 5 nm sowie eine Verschmälerung der Partikelgrößenverteilung abzielte. Zugunsten einer einfacheren Handhabung wurde zunächst das ursprünglich verwendete Lösungsmittel Methanol durch toxikologisch weniger bedenkliches Ethanol ersetzt. Ebenso wurde die ursprünglich mechanische Methode zur Abtrennung des Nebenproduktes Natriumchlorid, mit starken Schwankungen in Produktreinheit und -ausbeute, auf einen definierten Waschprozess mit Wasser und Ethanol umgestellt. Dies lieferte mit sehr guter Reproduzierbarkeit eine hohe Produktausbeute mit gewünschter Reinheit sowie Lagerstabilität bezüglich der Partikelgröße bei 40 °C über 1 Woche.

Die Fällung der Zinkoxidnanopartikel nach der ursprünglichen Vorgehensweise als Batch-Synthese lieferte zwar auch nach Ersatz von Methanol durch Ethanol immer noch sehr kleine Kristallitgrößen bis hinunter zu 5,4 nm, dies jedoch nur bei kleinen Ansätzen, und selbst dann wurde nur ein Mittelwert mit hoher Standardabweichung von  $8,5 \pm 3,1$  nm erhalten mit einer Streuungsspannweite von bereits 7,7 nm in einer Versuchsreihe von nur 8 Synthesen. Erst durch Umstellung auf eine Synthese in kontinuierlicher Prozessführung, bei der eine hohe und gleichmäßige Übersättigung durch schnelle und vollständige Durchmischung im gesamten Reaktionsraum gewährleistet ist, konnte die Streuung der Ergebnisse stark reduziert werden, und die anfänglich noch hohe Partikelgröße konnte schließlich wieder stark reduziert werden. Aufgrund der Komplexität der vorliegenden Fällungsreaktion (Kap. 3.3.3 und 3.3.4) mit simultaner Ausfällung von Natriumchlorid neben Zinkoxid sowie starken Viskositätsschwankungen, mussten dazu auf empirischem Weg unterschiedliche Mischungssysteme auf ihre Eignung für die Synthese eruiert werden.

Um gegenüber der Batch-Methode einen weniger zufälligen Verlauf der Durchmischung bei gleichzeitig kontinuierlichem Abtransport der Reaktionsmischung zu erreichen, wurden zunächst Y- bzw. T-Mischer mit verschiedenen Schenkelwinkeln (60, 120 und 180 °) sowie Innendurchmessern (6, 4 und 3 mm) bei Eduktflussraten von 500 bis 2000 mL·min<sup>-1</sup> eingesetzt. Bei gleicher Eduktflussgeschwindigkeit von 1,2 m·s<sup>-1</sup> wurden bei den T-Mischern kleinere Kristallite als bei den Y-Mischern erhalten, da letztere aufgrund kleinerer Schenkelwinkel zu einer ungünstigeren Ausrichtung der Geschwindigkeitsvektoren bezüglich der Aufprallenergiegedichte der Eduktströme und damit zu einer Verringerung der dissipierten Energie sowie zu einer Dehnung der Mischungswirbel führen, wodurch längere Mischzeiten resultieren. Mit abnehmendem Innendurchmesser wurden bei den T-Mischern bei gleicher Eduktflussra-

te von  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  durch die sich ergebende steigende Flussgeschwindigkeit kleinere Kristallite erhalten, wobei ein sich abflachender exponentieller Kurvenverlauf erhalten wurde. Bei gleicher Flussgeschwindigkeit differierten die Kristallitgrößen zwar weniger, nahmen aufgrund kleinerer Wirbeldurchmesser aber kontinuierlich ab. Wegen der Limitierung bezüglich Präzision und Druckfestigkeit von Pumpe und Mischer sowie der sich ergebenden Ansatzgrößen wurde für weitere Versuchsreihen keine Erhöhung der Flussrate in Betracht gezogen.

Daher sollte die Mischeffektivität durch weitere Miniaturisierung der Mischergeometrie in Form eines Statischen Mixers mit X-Gitterelementen gesteigert werden. Dabei wurde gleichzeitig die variable Anzahl an einsetzbaren Mischelementen genutzt, um die Vollständigkeit der Mischung zu überprüfen. Im Vergleich zum T-Mischer wurden bei  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  aufgrund des geringeren hydraulischen Kanaldurchmessers von  $1,8 \text{ mm}$ , der sich aus der X-förmig kreuzenden Stegstruktur ergibt, erwartungsgemäß kleinere Kristallitgrößen erhalten. Beim Vergleich von Synthesen bei  $500$  bis  $1500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  und 20 oder nur 1 Mischelement im Mischer wurden bei geringeren Flussraten noch kleinere Kristallitgrößen bei der längeren Mischungsstrecke erhalten, bei höheren Flussraten wurden dann auch bei nur 1 Mischelement vergleichbar geringe Werte der Kristallitgrößen wie bei 20 Mischelementen mit einem Mittelwert um  $10 \text{ nm}$  erhalten. In diesem Bereich werden die Flussgeschwindigkeiten also so hoch, dass die Mischeffekte nur noch auf 1 Mischelement beschränkt sind, und weitere Mischelemente keine wesentlichen Vorteile mehr bringen. Eine weitere Reduzierung der Kristallitgröße konnte aufgrund der Abflachung des exponentiellen Kurvenverlaufs nur in begrenztem Umfang durch weitere Erhöhung der Eduktflussrate erfolgen.

Zur weiteren Mischintensivierung durch Miniaturisierung wurde deshalb ein Mikroreaktor verwendet. Aufgrund des sehr geringen hydraulischen Kanaldurchmessers von  $0,3 \text{ mm}$  konnte bereits bei einer wesentlich geringeren Flussrate von  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  eine mittlere Kristallitgröße um  $10 \text{ nm}$  erhalten werden. Die Verkleinerung der Mischergeometrie führte also wieder zu einer Verbesserung des Mischprozesses mit reproduzierbaren Fällungsbedingungen bei unterschiedlichen Flussraten mit einer Standardabweichung um  $0,5 \text{ nm}$  bei jeweils 5 Einzelversuchen. Jedoch konnte auch in dieser Größenordnung der Mischergeometrie, die Kristallitgröße nicht weiter als bis auf Werte um  $9 \text{ nm}$  gesenkt werden, da hier eine noch stärkere Abflachung des exponentiellen Kurvenverlaufs erhalten wurde. Zusätzlich kam es beim verwendeten Mikroreaktor zu Dichtigkeitsproblemen durch den hohen Druckanstieg aufgrund des geringen Kanaldurchmessers sowie bereits nach kurzer Syntheselaufzeit zum vollständigen Blockieren durch Produktablagerungen im Mischungskanal.

Um die bei den bisher untersuchten kontinuierlichen Mischsystemen aufgetretenen Probleme durch Ablagerungen zu umgehen, wurden schließlich Versuche nach dem Prinzip des Freistrahlkollisionsreaktors (FIJR) durchgeführt. Hierbei ähnelt die Geometrie der eines Y-Mixers, jedoch ohne störende räumliche Begrenzungen, da die aus einer Düse austretenden Eduktströme frei im Raum kollidieren. Dabei bildete sich senkrecht zur Kollisionsrichtung ein quasistationärer ovaler Mischungssteller in Form eines Flüssigkeitsfilms, der mit zu-

nehmender Flussgeschwindigkeit immer größer und dünner wurde, bis er schon durch geringe Störungen in seiner weiteren Ausdehnung begrenzt wurde oder komplett kollabierte. Bei einem horizontalen Abstand der Öffnungen der als Düsen fungierenden 1-mm-Kapillaren von 3 cm und einem Scheitelwinkel von  $120^\circ$  wurde bis zu einer Eduktflussrate von etwa  $550 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  ein stabiler Mischungsteller mit kontrollierbarer Fragmentierung ohne Rückvermischung von Reaktionsmischung und Eduktlösungen gefunden. Auch hier wurde bis etwa  $400 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  eine exponentielle Abnahme der Kristallitgröße bis zu einem Mittelwert von  $9,4 \pm 0,6 \text{ nm}$  erhalten. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Mischsystemen nahm die mittlere Kristallitgröße bei  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  dann aber noch einmal deutlich auf  $8,0 \pm 0,4 \text{ nm}$  ab. Hier folgt also auf die erste exponentielle Abnahme eine zweite, die dann ihrerseits wieder in ein Plateau läuft. Anhand theoretischer Überlegungen und Literaturangaben sowie Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass dies durch das Zusammenwirken von konvektivem Stofftransport entlang der Strömungslinien und diffusivem Stofftransport senkrecht zu den Strömungslinien erklärt werden kann. Somit liegt bei etwa  $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  die hydrodynamische Verweilzeit, die sich aus dem Radius des Mischungstellers und der Flussgeschwindigkeit ergibt, sowie die diffusive Mischzeit, die sich aus der Dicke des Mischungstellers und dem molekularen Diffusionskoeffizienten ergibt, im Bereich der Halbwertszeit der Fällungsreaktion der Zinkoxidnanopartikel von etwa 1 ms. So haben die Edukte genügend Zeit sich auf molekularer Ebene zu vermischen bevor die Reaktion abgeschlossen ist. Auf diese Weise wird die Nukleationsgeschwindigkeit gegenüber der Wachstumsgeschwindigkeit stark erhöht, was zu der beobachteten zweiten Größenabnahme führt. Dabei wurde im Vergleich zu den vorherigen Mischern auch die mit Abstand höchste Eduktflussgeschwindigkeit erreicht, bei gleichzeitig geringen technischen Anforderungen an die Pumpe bezüglich Förderleistung und Druckfestigkeit.

Der FIJR erfüllt also sowohl die Anforderungen für einen Übergang von einer rein konvektiven zu einer diffusiven Mischung, als auch die Realisierung von möglichst hohen Durchsätzen bei tolerierbaren Druckverlusten aufgrund der Trennung von Eduktförderung und Eduktmischung. Durch Umstellung des Fördersystems auf pulsationsarme Zahnradpumpen und einer Optimierung der Mischungsteller-Stabilität bei einem FIJR-Setup mit einem Freistrahlabstand von 1,5 cm und einer Flussrate von  $525 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  konnte die Kristallitgröße weiter auf  $7,5 \pm 0,3 \text{ nm}$  reduziert werden. Eine Erhöhung der  $\text{ZnCl}_2$ - bzw.  $\text{NaOH}$ -Eduktkonzentration um 10 % lieferte schließlich die kleinsten in dieser Arbeit synthetisierten Kristallitgrößen in kontinuierlicher Prozessführung mit einem Mittelwert von  $6,9 \pm 0,3$  bzw.  $6,7 \pm 0,4 \text{ nm}$  aufgrund elektrostatischer Stabilisierung durch positive bzw. negative Überschussladung.

### **Oberflächenmodifizierung**

Bei der Optimierung der Oberflächenmodifizierung bestätigt sich die im Patent beschriebene Synthesetemperatur von  $70^\circ\text{C}$  als idealer Wert. Die Rührdauer kann auf 45 min erniedrigt werden, für einen möglichst hohen Modifizierungsgrad mit Benzoylameisensäure, ohne unerwünschtes sphärisches oder elongiertes Partikelwachstum. Bei der Untersuchung der La-

gerstabilität der oberflächenmodifizierten Nanopartikel bei 40 °C für 1 Woche konnte kein signifikantes Partikelwachstum festgestellt werden. Die Erhöhung der ZnCl<sub>2</sub>- bzw. NaOH-Eduktkonzentration um 10 % bei der Nanopartikelsynthese lieferte auch hier interessante Ergebnisse. Bei NaOH-Überschuss sank zwar der Modifizierungsgrad um 18 % im Vergleich zur idealen Stöchiometrie wegen der repulsiven Wirkung der negativen Partikelladung und der blockierenden Wirkung der Na<sup>+</sup>-Ionen auf die Carboxylsauerstoffatome der Benzoylameisensäure. Bei ZnCl<sub>2</sub>-Überschuss konnte der Modifizierungsgrad jedoch deutlich um 22 % gesteigert werden infolge der attraktiven Wechselwirkung der positiven Partikelladung zu den freien Elektronenpaaren der Carboxylsauerstoffatome des Oberflächenmodifikators. In einer Versuchsreihe unter Variation des ursprünglich eingesetzten BA/Zn-Verhältnisses von 0,21 bei der Oberflächenmodifizierung solcher positiv geladener Nanopartikel wurde schließlich gefunden, dass die Modifikatorkonzentration nur in geringem Ausmaß erniedrigt werden kann, ohne dass dabei der Modifizierungsgrad zu stark abnimmt und es zu Partikelwachstum kommt. Auch eine Erhöhung der Modifikatorkonzentration führte nur zu einer geringen Steigerung des Modifizierungsgrades, wobei zwar die Kristallitgröße durch Säure-Base-Wechselwirkung abnahm, damit wurde jedoch auch die Produktausbeute erniedrigt.

### **Formulierung**

Die maximal erreichbare Dispergierung der modifizierten Nanopartikel im Bindemittel mit dem zur Verfügung stehenden Homogenisatorsystem wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie sichergestellt, indem so lange formuliert wurde bis sich die Transmission asymptotisch einem Grenzwert annäherte. Nach Entfernung eingetragener Luft wurden nahezu klare Formulierungen mit 10 wt% nano-ZnO/BA erhalten, die nach Lagerung bei 40 °C für 4 Wochen unter Lichtausschluss kein signifikantes Partikelwachstum aufwiesen.

### **UV-Härtung**

Die In-situ-Raman-UV/Vis-Messung konnte als reproduzierbare Methode zur Analyse der UV-Härtungsperformance bestätigt werden, auch nach Lagerung der Formulierung bei 40 °C für 4 Wochen unter Lichtausschluss. Erwartungsgemäß wurde bei abnehmender Partikelgröße durch Verbesserung der Dispergierbarkeit und Erhöhung der Initiationszentren eine Zunahme der Härtung beobachtet. Auch eine Verschmälerung der Partikelgrößenverteilung führte zu einer messbaren Härtungsverbesserung. Die interessantesten Ergebnisse lieferten auch hier die Zinkoxidnanopartikel, die bei unterschiedlichen Stöchiometrien synthetisiert wurden. Bei 10 %igem NaOH-Überschuss wurde zwar keine Verbesserung in der UV-Härtung gegenüber der idealen Stöchiometrie erhalten, bei 10 %igem ZnCl<sub>2</sub>-Überschuss wurden jedoch die besten Härtungsergebnisse erhalten, die in dieser Arbeit mit Nanopartikeln aus kontinuierlicher Synthese erreicht wurden. Aufgrund der besseren Modifizierbarkeit und Dispergierbarkeit durch die positive Überschussladung lagen die Härtungswerte trotz einer Kristallitgröße von 6,4 nm im Bereich der besten Batch-Synthese mit einer Kristallitgröße von 5,2 nm. Zwar erreichten die Ergebnisse nur etwa 50 % der Härtungswerte, die bei Ver-



gleichsmessungen mit dem konventionellen Initiator Irgacure® 651 erhalten wurden. Mit Zinkoxidpartikeln um 5,5 nm, die aus einer alternativen Batch-Synthese mit LiOH als Fällungsmittel und Überschuss an Zinkprecursor stammten, wurden jedoch bereits rund 75 % der Aushärtungsperformance des konventionellen Starters erreicht. Diese Ergebnisse zeigen, dass nicht ausgeschlossen werden kann mit zusätzlichen Optimierungsmaßnahmen auch in den Härtingbereich des konventionellen Starters zu gelangen. Härtingmessungen von Partikeln mit unterschiedlichen Modifizierungsgraden, deuteten zudem darauf hin, dass die eingesetzte Menge des kostenintensiven Oberflächenmodifikators bei gegebener Kristallitgröße noch verringert werden kann, ohne dass sich dabei die Aushärtung verschlechtert. Bei der abschließenden Überprüfung der Härtingeigenschaften unter praxisnahen Bedingungen mittels UV-Labortrockenanlage schnitten die Probedrucke der nanopartikulären gegenüber dem konventionellen Initiatoren etwas schlechter ab als bei der In-situ-Raman-UV/Vis-Methode. Dies kann auf die bessere Tiefenhärtung durch die energetisch tiefer liegende Bandkante der Nanopartikel zurückgeführt werden, die auch bei dickeren Lackschichten wie sie bei der In-situ-Raman-UV/Vis-Messung verwendet wurden noch ausreichend UV-Strahlung absorbieren können. Diese vorteilhafte Eigenschaft der Nanopartikel könnte zukünftig bei energiesparenden UV-LEDs zum Tragen kommen, die bei höheren Wellenlängen arbeiten als die herkömmlichen Bestrahlungssysteme.

### **Upscaling**

Um die Übertragbarkeit der erhaltenen Forschungsergebnisse vom Labormaßstab auf praxisrelevante Größen zu untersuchen, wurden die Zinkoxidnanopartikel mit dem FIJR-Mischsystem bei optimierten Parametern (Förderung mit Zahnradpumpen, 1,5 cm Freistrahlabstand,  $525 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  Eduktflussrate,  $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ -Verhältnis 1,8) gefällt und die Reaktionsmischung in einem Rührkessel gesammelt. Infolge der sukzessiven Erwärmung der Reaktionsmischung sowie der stetigen punktuellen Temperaturerhöhung an der Einlaufstelle, bedingt durch die exotherme Fällungsreaktion, kam es mit zunehmender Synthesedauer zu verstärktem Wachstum sphärischer und elongierter Partikel. Durch Kühlung der Reaktionsmischung konnte elongiertes Wachstum in kristallographischer c-Richtung dann vollständig verhindert, sphärisches Wachstum jedoch nur in begrenztem Umfang unterdrückt werden. Dabei wurde ein Optimum bei einer mittleren Kühltemperatur erreicht, bei der die Wasserdesorption aus der Kondensationsreaktion von Zinkhydroxid zu Zinkoxid offenbar noch nicht zu stark kinetisch gehemmt wird. Bei der Oberflächenmodifizierung wurden dagegen keine signifikanten Abweichungen bei der Kristallitgröße und der Härtingperformance vom kleinen Maßstab erhalten. Auch die Überprüfung der Reproduzierbarkeit ergab vergleichbar gute Ergebnisse wie im Labormaßstab hinsichtlich Partikelgröße und UV-Härtung.

### **Evaluation**

Im Labormaßstab wurde mit der optimierten FIJR-Synthese im Vergleich zur ursprünglichen Batch-Synthese eine signifikante Beschleunigung der Aushärtung und Erhöhung des Aushär-

tegrades erhalten, wobei die Reproduzierbarkeit ganz erheblich gesteigert und bereits rund 50 % der Aushärtungsgeschwindigkeit des konventionellen Initiators erreicht wurden. Die erreichten Verbesserungen konnten mit den bisherigen Mitteln allerdings noch nicht verlustfrei in den Technikumsmaßstab aufskaliert werden. Beim Rührprozess, der der schnellen und exothermen Fällungsreaktion zur Beendigung der langsamen Kondensationsreaktion von Zinkhydroxid zu Zinkoxid nachgeschaltet ist, konnte durch geeignete Kühlung zwar elongiertes Wachstum, nicht jedoch sphärisches Wachstum der Partikel verhindert werden, so dass nur noch knapp 40 % der Aushärtungsgeschwindigkeit des konventionellen Initiators erreicht wurden. Zwar ist der Gewichtsanteil an modifizierten Zinkoxidnanopartikeln in der Formulierung mit 10 wt% doppelt so hoch wie der des konventionellen Initiators mit 5 wt%, aufgrund des Anzahl/Volumen-Verhältnisses im Vergleich zum molekularen Radikalstarter ergibt sich jedoch ein enormer anzahlbedingter Nachteil (Kapitel 3.2.3), so dass die Nanopartikel eigentlich sogar schon viel schneller härten. Auch die Ergebnisse bei der Alternativ-Synthese mit LiOH als Fällungsmittel, verdeutlichten noch einmal das Potential für die Anwendung als nanopartikulärer Photoinitiator, vor allem durch die vorteilhaften Eigenschaften aufgrund der tiefer liegenden Bandkante, die bei den Raman-Daten sogar rund 75 % der Tiefenhärtungsgeschwindigkeit des konventionellen Initiators lieferten.

## 10 AUSBLICK

Durch die Optimierungsmaßnahmen und das FIJR-Mischsystem konnte eine reproduzierbare Synthese und Verarbeitung von Zinkoxidnanopartikeln erreicht werden, die bereits eine signifikante Verbesserung in den UV-Härtungseigenschaften gegenüber der ursprünglichen Batch-Synthese zeigten. Aufgrund der Fülle sich gegenseitig beeinflussender Parameter bei den aufeinander aufbauenden Prozessschritten besteht jedoch weiterer Forschungsbedarf, um die Härtingperformance zu verbessern und die Ergebnisse in einen industrierelevanten Maßstab zu übertragen. Nach der in dieser Arbeit als Schwerpunkt bearbeiteten Partikelfällung im FIJR-Mischsystem sollte die Synthese weiter verbessert werden, indem die Probleme durch Partikelwachstum beim nachgeschalteten Rührprozess eliminiert werden. Dazu könnte der Ansatz der kontinuierlichen Prozessführung weiter geführt werden indem die Reaktionsmischung nach der Fällung durch ein Leitungssystem geeigneter Geometrie geführt wird, die einfach thermostatisiert werden kann und die Wasserdesorption ohne Rückvermischung gewährleistet. Mittels Querstromfiltration könnte sich dabei auch eine Möglichkeit zur kontinuierlichen Aufreinigung ergeben. Einen weiteren wichtigen Ansatzpunkt bietet der Oberflächenmodifikator, der durch gezielte Anpassung der Molekülstruktur noch besser auf das Bindemittelsystem eingestellt werden sollte hinsichtlich Dispergierbarkeit und Radikalreaktivität. Schließlich sollten die vorteilhaften Eigenschaften der tief liegenden Bandkante des Zinkoxidhalbleiters für Lacksysteme mit höherer Filmdicke noch weiter erforscht sowie durch geeignete Dotierung auf das Emissionsspektrum von energiesparenden LED-Bestrahlungssystemen abgestimmt werden.

# 11 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Schmitt: *Strahleninduzierte Härtung von auf Acrylsäureestern basierten Druckfarben durch nanoskalige Metalloxide*, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2009.
- [2] S. Kuhn, M. Schmitt and R. Hempelmann: *Nanoparticulate photoinitiators*, WO2011116972A1, 2011.
- [3] M. Schmitt, S. Kuhn, M. Wotocek and R. Hempelmann: *Photo-Curing of off-set Printing Inks by Functionalized ZnO Nanoparticles*, Z. Phys. Chem., 2011, 225, 297-311.
- [4] H. Weller: *Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül*, Angew. Chem., 1993, 105, 43-55.
- [5] G. Schmid: *Nanotechnology. Volume 1: Principles and Fundamentals*, Wiley, 2008
- [6] Y. Li, J. Feng, S. Daniels, N. L. Pickett and P. O'Brien: *A highly luminescent ZnS/CdSe/ZnS nanocrystals-tetrapeptide biolabeling agent*, J. Nanosci. Nanotechnol., 2007, 7, 2301-2308.
- [7] L. E. Brus: *Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state*, J. Chem. Phys., 1984, 80, 4403-4409.
- [8] E. A. Meulenkaamp: *Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 5566-5572.
- [9] K. Han and M. Yu: *Study of the preparation and properties of UV-blocking fabrics of a PET/TiO<sub>2</sub> nanocomposite prepared by in situ polycondensation*, J. Appl. Polym. Sci., 2006, 100, 1588-1593.
- [10] A. P. Popov, A. V. Priezhev, J. Lademann and R. Myllylä: *TiO<sub>2</sub> nanoparticles as an effective UV-B radiation skin-protective compound in sunscreens*, J. Phys. D: Appl. Phys., 2005, 38, 2564-2570.
- [11] Y. Ohko, I. Ando, C. Niwa, T. Tatsuma, T. Yamamura, T. Nakashima, Y. Kubota and A. Fujishima: *Degradation of Bisphenol A in Water by TiO<sub>2</sub> Photocatalyst*, Environ. Sci. Technol., 2001, 35, 2365-2368.
- [12] B. Kraeutler, C. D. Jaeger and A. J. Bard: *Direct observation of radical intermediates in the photo-Kolbe reaction - heterogeneous photocatalytic radical formation by electron spin resonance*, J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 4903-4905.
- [13] B. Kraeutler, H. Reiche, A. J. Bard and R. G. Hocker: *Initiation of free radical polymerization by heterogeneous photocatalysis at semiconductor powders*, J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett., 1979, 17, 535-538.
- [14] M. Schmitt: *ZnO Nanoparticle Induced Photo-Kolbe Reaction, Fragment Stabilization and Effect on Photopolymerization Monitored by Raman-UV-Vis Measurements*, Macromol. Chem. Phys., 2012, 213, 1953-1962.
- [15] G. Moad and D. H. Solomon: *The Chemistry of Radical Polymerization*, Elsevier, 2006.
- [16] P. A. Crosby, G. R. Powell, G. F. Fernando, C. M. France, R. C. Spooncer and D. N. Waters: *In situ cure monitoring of epoxy resins using optical fibre sensors*, Smart Mater. Struct., 1996, 5, 415-428.
- [17] M. Schmitt, R. Schulze-Pillot and R. Hempelmann: *Kinetics of bulk polymerisation and Gompertz's law*, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 690-695.
- [18] V. Vijayaratnam: *Modifizierung von nanopartikulären Photoinitiatoren*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, 2012.
- [19] J. Winkler: *Dispergieren von Pigmenten und Füllstoffen*, Vincentz, 2010.
- [20] C. F. Bohren and D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, 1998.
- [21] H. Womelsdorf, W. Hoheisel and G. Passing: *Nanopartikuläres, redispergierbares Fällungszinkoxid*, DE19907704A1, 2000.
- [22] B. Müller and U. Poth: *Lackformulierung und Lackrezeptur*, Vincentz, 2005.
- [23] J. W. Mullin and O. Söhnel: *Expressions of supersaturation in crystallization studies*, Chem. Eng. Sci., 1977, 32, 683-686.
- [24] M. Volmer and A. Weber: *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, Z. Phys. Chem., 1926, 119, 277-301.
- [25] R. Becker and W. Döring: *Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen*, Annalen der Physik, 1935, 416, 719-752.
- [26] W. Kleber, H.-J. Bautsch and J. Bohm: *Einführung in die Kristallographie*, Vol. 18, Verlag Technik, 1998.
- [27] W. Z. Ostwald: *Blocking of Ostwald ripening allowing long-term stabilization*, Z. Phys. Chem., 1901, 37.
- [28] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, J. Phys. Chem. Solids, 1961, 19, 35-50.
- [29] C. Wagner: *Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald Reifung)*, Z. Electrochem., 1961, 65, 581-591.

- [30] H. C. Hamaker: *The London-van der Waals attraction between spherical particles*, Physica, 1937, 4, 1058-1072.
- [31] M. J. Vold: *The effect of adsorption on the van der Waals interaction of spherical colloidal particles*, J. Colloid Sci., 1961, 16, 1-12.
- [32] J. A. Davis, R. O. James and J. O. Leckie: *Surface ionization and complexation at the oxide/water interface: I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes*, J. Colloid Interface Sci., 1978, 63, 480-499.
- [33] D. C. Grahame: *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*, Chem. Rev., 1947, 41, 441-501.
- [34] B. Derjaguin and L. Landau: *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*, Acta Physicochimica U.R.S.S., 1941, 14, 633-662.
- [35] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek: *Theory of the solubility of lyophobic colloids*, Elsevier, 1948.
- [36] H.-D. Dörfler: *Grenzflächen- und kolloid-disperse Systeme*, Springer, 2002.
- [37] E. L. Mackor: *A theoretical approach of the colloid-chemical stability of dispersions in hydrocarbons*, J. Colloid Sci., 1951, 6, 492-495.
- [38] E. L. Mackor and J. H. v. d. Waals: *The statistics of the adsorption of rod-shaped molecules in connection with the stability of certain colloidal dispersions*, J. Colloid Sci., 1952, 7, 535-550.
- [39] E. J. Clayfield and E. C. Lumb: *A theoretical approach to polymeric dispersant action I. Calculation of entropic repulsion exerted by random polymer chains terminally adsorbed on plane surfaces and spherical particles*, J. Colloid Interface Sci., 1966, 22, 269-284.
- [40] A. S. Edelstein and R. C. Cammarata: *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Institute of Physics Publishing, 1996.
- [41] J. Baldyga and J. R. Bourne: *Turbulent mixing and chemical reactions*, Wiley, 1999.
- [42] J. Baldyga, W. Podgorska and R. Pohorecki: *Mixing-precipitation model with application to double feed semi-batch precipitation*, Chem. Eng. Sci., 1995, 50, 1281-1300.
- [43] R. O. Fox: *Computational Models for Turbulent Reacting Flows*, Cambridge University Press, 2003.
- [44] H. C. Schwarzer, F. Schwertfirm, M. Manhart, H. J. Schmid and W. Peukert: *Predictive simulation of nanoparticle precipitation based on the population balance equation*, Chem. Eng. Sci., 2006 61, 167-181.
- [45] M. Brivio, W. Verboom and D. N. Reinhoudt: *Miniaturized continuous flow reaction vessels: influence on chemical reactions*, Lab Chip, 2006, 6, 329-344.
- [46] G. Batchelor: *Fluid Dynamics*, Cambridge University Press, 1967.
- [47] D. Bothe, C. Stemich and H. J. Warnecke: *Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren – Teil 1: Numerische Simulation und Beurteilung des Strömungsmischens*, Chem. Ing. Tech., 2004, 76, 1480-1484.
- [48] M. Schlüter, M. Hoffmann and N. Rübiger: *Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren – Teil 2: Experimentelle Untersuchung des Strömungsmischens*, Chem. Ing. Tech., 2004, 76, 1682-1688.
- [49] N. Kockmann, M. Engler and P. Woias: *Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren – Teil 3: Konvektives Mischen und chemische Reaktionen*, Chem. Ing. Tech., 2004, 76, 1777-1783.
- [50] U. Koch, A. Fojtik, H. Weller and A. Henglein: *Photochemistry of semiconductor colloids. Preparation of extremely small ZnO particles, fluorescence phenomena and size quantization effects*, Chem. Phys. Lett., 1985, 122, 507-510.
- [51] D. W. Bahnemann, C. Kormann and M. R. Hoffmann: *Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study*, J. Phys. Chem., 1987, 91, 3789-3798.
- [52] M. Haase, H. Weller and A. Henglein: *Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors. 23. Electron storage on zinc oxide particles and size quantization*, J. Phys. Chem., 1988, 92, 482-487.
- [53] L. Spanhel and M. A. Anderson: *Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids*, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 2826-2833.
- [54] E. A. Meulenkamp: *Size Dependence of the Dissolution of ZnO Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 7764-7769.

- [55] E. M. Wong, J. E. Bonevich and P. C. Searson: *Growth Kinetics of Nanocrystalline ZnO Particles from Colloidal Suspensions*, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 7770-7775.
- [56] C. Pacholski, A. Kornowski and H. Weller: *Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods*, Angew. Chem. Int. Ed., 2002, 41, 1188-1191.
- [57] P. K. Santra, S. Mukherjee and D. D. Sarma: *Growth Kinetics of ZnO Nanocrystals in the Presence of a Base: Effect of the Size of the Alkali Cation*, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 22113-22118.
- [58] S. Sakohara, M. Ishida and M. A. Anderson: *Visible Luminescence and Surface Properties of Nanosized ZnO Colloids Prepared by Hydrolyzing Zinc Acetate*, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 10169-10175.
- [59] Z. Hu, G. Oskam and P. C. Searson: *Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles*, J. Colloid Interface Sci., 2003, 263, 454-460.
- [60] B. Sikora, K. Fronc, I. Kaminska, A. Baranowska-Korczyn, K. Sobczak, P. Dluzewski and D. Elbaum: *The growth kinetics of colloidal ZnO nanoparticles in alcohols*, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2012, 61, 197-205.
- [61] G. Lin, Y. Shihe, Y. Chunlei, Y. Ping, W. Jiannong, G. Weikun and K. L. W. George: *Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties*, Appl. Phys. Lett., 2000, 76, 2901-2903.
- [62] A. K. Singh, V. Viswanath and V. C. Janu: *Synthesis, effect of capping agents, structural, optical and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles*, J. Lumin., 2009, 129, 874-878.
- [63] M. Kind: *Colloidal aspects of precipitation processes*, Chemical Engineering Science, 2002, 57, 4287-4293.
- [64] L. Dong, Y. C. Liu, Y. H. Tong, Z. Y. Xiao, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen and X. W. Fan: *Preparation of ZnO colloids by aggregation of the nanocrystal subunits*, J. Colloid Interface Sci., 2005, 283, 380-384.
- [65] P. Scherrer: *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1918, 2, 98-100.
- [66] C. E. Krill and R. Birringer: *Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis*, Philos. Mag. A, 1998, 77, 621-640.
- [67] O. Harnack, C. Pacholski, H. Weller, A. Yasuda and J. M. Wessels: *Rectifying Behavior of Electrically Aligned ZnO Nanorods*, Nano Lett., 2003, 3, 1097-1101.
- [68] N. S. Bell and D. R. Tallant: *Ripening and growth of zinc oxide nanorods from nanoparticles in 1,4-butanediol solvent*, J. Sol-Gel Sci. Technol., 2009, 51, 158-168.
- [69] M. Voigt, M. Klaumunzer, H. Thiem and W. Peukert: *Detailed Analysis of the Growth Kinetics of ZnO Nanorods in Methanol*, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 6243-6249.
- [70] C. G. Granqvist and R. A. Buhrman: *Ultrafine metal particles*, J. Appl. Phys., 1976, 47, 2200-2219.
- [71] H. P. Latscha and H. A. Klein: *Analytische Chemie*, Springer, 1990.
- [72] T. L. Tan, C. W. Lai and S. B. Abd Hamid: *Tunable Band Gap Energy of Mn-Doped ZnO Nanoparticles Using the Coprecipitation Technique*, J Nanomater., 2014, 1-6.
- [73] G. Socrates: *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, 2004.
- [74] M. Schmitt: *New Method for Real-time Monitoring of Photopolymerization by UV-Vis Spectroscopy*, Macromol. Chem. Phys., 2011, 212, 1276-1283.
- [75] *Römpp Enzyklopädie Online*, Thieme, <http://www.roempp.com>.
- [76] R. Heusser: *Der neue statische Mischer*, Sulzer Tech. Rev., 2009, 2, 23-25.
- [77] F. Wagener: *Einstufige kontinuierliche ZnO-Synthese in wässrig-alkoholischen Medium*, Vertiefungspraktikum, Universität des Saarlandes, 2010.
- [78] H. Bower: *Process of facilitating chemical reactions*, US410067, 1889.
- [79] R. J. Demyanovich and J. R. Bourne: *Rapid Micromixing by the Impingement of Thin Liquid Sheets .1. A Photographic Study of the Flow Pattern*, Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28, 825-830.
- [80] R. J. Demyanovich and J. R. Bourne: *Rapid Micromixing by the Impingement of Thin Liquid Sheets .2. Mixing Study*, Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28, 830-839.
- [81] H. A. Kusch, J. M. Ottino and D. M. Shannon: *Analysis of Impingement Mixing-Reaction Data - Use of a Lamellar Model to Generate Fluid Mixing Information*, Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28, 302-315.
- [82] M. Midler, E. L. Paul, E. F. Whittington: *Production of High Purity, High Surface Area Crystalline Solids by Turbulent Contacting and Controlled Secondary Nucleation*, Engineering Foundation Conf. on Mixing, Potosi, MO, 1989.
- [83] M. Midler, E. L. Paul, E. F. Whittington, M. Futran, P. D. Liu, J. Hsu, S. Pan: *Crystallization Method to Improve Crystal Structure and Size*, US5314506, 1994.
- [84] A. Tamir: *Impinging Stream Reactors: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 1994.

- [85] A. J. Mahajan and D. J. Kirwan: *Micromixing effects in a two-impinging-jets precipitator*, AIChE J., 1996, 42, 1801-1814.
- [86] G. Taylor: *The Dynamics of Thin Sheets of Fluid .3. Disintegration of Fluid Sheets*, Proc. R. Soc. London, A, 1959, 313-321.
- [87] N. Dombrowski, D. Hasson and D. E. Ward: *Some Aspects of Liquid Flow through Fan Spray Nozzles*, Chem. Eng. Sci., 1960, 12, 35-50.
- [88] J. C. P. Huang: *The Break-up of Axisymmetric Liquid Sheets*, J. Fluid Mech., 1970, 43, 305-319.
- [89] B. S. Kang and D. Poulikakos: *Holography experiments in a dense high-speed impinging jet spray*, J. Propul. Power, 1996, 12, 341-348.
- [90] P. Marmottant, E. Villermaux and C. Clanet: *Transient surface tension of an expanding liquid sheet*, J. Colloid Interface Sci., 2000, 230, 29-40.
- [91] C. Clanet and E. Villermaux: *Life of a smooth liquid sheet*, J. Fluid Mech., 2002, 462, 307-340.
- [92] Y. J. Choo and B. S. Kang: *The velocity distribution of the liquid sheet formed by two low-speed impinging jets*, Phys. Fluids, 2002, 14, 622-627.
- [93] R. Li and N. Ashgriz: *Characteristics of liquid sheets formed by two impinging jets*, Phys. Fluids, 2006, 18, 087104/01-13.
- [94] N. Bremond and E. Villermaux: *Atomization by jet impact*, J. Fluid Mech., 2006, 549, 273-306.
- [95] S. J. Jung, S. D. Hoath, G. D. Martin and I. M. Hutchings: *Atomization patterns produced by the oblique collision of two Newtonian liquid jets*, Phys. Fluids, 2010, 22, 042101/01-10.
- [96] P. Erni and A. Elabbadi: *Free Impinging Jet Microreactors: Controlling Reactive Flows via Surface Tension and Fluid Viscoelasticity*, Langmuir, 2013, 29, 7812-7824.
- [97] P. Fischer, G. G. Fuller and Z. C. Lin: *Branched viscoelastic surfactant solutions and their response to elongational flow*, Rheol. Acta, 1997, 36, 632-638.
- [98] E. Miller, B. Gibson, E. McWilliams and J. P. Rothstein: *Collision of viscoelastic jets and the formation of fluid webs*, Appl. Phys. Lett., 2005, 87, 014101/1-3.
- [99] S. J. Jung, S. D. Hoath, G. D. Martin and I. M. Hutchings: *Experimental study of atomization patterns produced by the oblique collision of two viscoelastic liquid jets*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 2011, 166, 297-306.
- [100] G. Baek, S. Kim, J. Han and C. Kim: *Atomization characteristics of impinging jets of gel material containing nanoparticles*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 2011, 166, 1272-1285.
- [101] J. W. M. Bush and A. E. Hasha: *On the collision of laminar jets: fluid chains and fishbones*, J. Fluid Mech., 2004, 511, 285-310.
- [102] N. Kockmann: *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*, Springer, 2008.
- [103] K. R. Alexander Rüfer, Franziska Krahl, Wladimir Reschetilowski: *Kontinuierliche Darstellung von Bariumsulfat-Nanopartikeln im MicroJet-Reaktor*, Chem. Ing. Tech., 2009, 81, 1949-1954.
- [104] O. Wörz: *Wozu Mikroreaktoren?*, Chem. unserer Zeit, 2000, 34, 24-29.
- [105] K. Jähnisch, V. Hessel, H. Löwe and M. Barns: *Chemie in Mikrostrukturreaktoren*, Angew. Chem., 2004, 116, 410-451.
- [106] N. Kockmann, T. Kiefer, M. Engler and P. Woias: *Convective mixing and chemical reactions in micro-channels with high flow rates*, Sensors and Actuators B-Chemical, 2006, 117, 495-508.
- [107] Y. Jun Zhang and Youzhi Liu and Guisheng Qi and Weizhou Jiao and Zhiguo: *Flow characteristics in free impinging jet reactor by particle image velocimetry (PIV) investigation*, Fluid Dyn. Res., 2016, 48, 045505/01-17.
- [108] G. Vetter: *Pumpen*, Vulkan, 1992.
- [109] R. Viswanatha, H. Amenitsch and D. D. Sarma: *Growth Kinetics of ZnO Nanocrystals: A Few Surprises*, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 4470-4475.
- [110] Y.-J. Lee, D. L. Feke and I. Manas-Zloczowerb: *Dispersion of titanium dioxide agglomerates in viscous media*, Chem. Eng. Sci., 1993, 48, 3363-3372.
- [111] S. Meckl and M. D. Zeidler: *Self-diffusion measurements of ethanol and propanol*, Mol. Phys., 1988, 63, 85-95.

## 12 ANHANG

### 12.1 Materialeigenschaften

**Tabelle 12.1:** Materialkonstanten des Halbleiters ZnO.<sup>[7]</sup>

$E_g / \text{eV}$	$\epsilon$	$m_e^*$	$m_h^*$
3,44	3,7	$0,24 \cdot m_e$	$0,45 \cdot m_e$

**Tabelle 12.2:** Materialkonstanten bei Standardbedingungen von Ethanol.<sup>[75,111]</sup>

$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\eta / \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\gamma / \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	$D_m / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
789	$1,19 \cdot 10^{-3}$	$22,55 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-9}$

**Tabelle 12.3:** Materialkonstanten bei Standardbedingungen der Produkt- und Eduktlösungen bei der kontinuierlichen Synthese der ZnO-Nanopartikel.

	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\eta / \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
ZnCl <sub>2</sub> -Eduktlösung (1 M)	897	$2,83 \cdot 10^{-3}$
NaOH-Eduktlösung (2 M)	823	$4,73 \cdot 10^{-3}$
Reaktionsmischung (0,5 M)	1080	irreversibel viskoelastisch ( $10 \cdot 10^{-3}$ bis $100 \cdot 10^{-3}$ ) <sup>[36]</sup>

### 12.2 Streuungsmaße

#### Arithmetischer Mittelwert

Der arithmetische Mittelwert  $\bar{x}_a$  ist die Summe aller Messwerte, geteilt durch deren Anzahl  $n$

$$\bar{x}_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (12.1)$$

#### Streuungsspannweite

Die Streuungsspannweite  $R$  bezeichnet die Differenz zwischen dem maximalen und dem minimalen Wert einer Verteilung

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (12.2)$$

Sie beschreibt die Größe des Intervalls, nicht aber die Verteilung der Daten.

#### Arithmetische Standardabweichung

Die arithmetische Standardabweichung  $\sigma_a$  bezeichnet die Streuung um den arithmetischen Mittelwert und wird für  $n$  Messwerte berechnet durch

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_a)^2} . \quad (12.3)$$

Innerhalb des Bereichs der Standardabweichung um den Mittelwert liegen bei einer normalverteilten Stichprobe etwa 68 % aller Werte, innerhalb des Bereichs der doppelten Standardabweichung sind es etwa 95 %.

Die entsprechende relative arithmetische Standardabweichung  $\sigma_{a,rel}$  ergibt sich zu

$$\sigma_{a,rel} = \frac{\sigma_a}{\bar{x}_a} . \quad (12.4)$$

### Geometrische Standardabweichung

Die geometrische Standardabweichung bezeichnet die Streuung um den geometrischen Mittelwert und wird für n Messwerte berechnet durch

$$\sigma_g = \exp \left( \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \ln \left( \frac{x_i}{\bar{x}_g} \right) \right]^2} \right) . \quad (12.5)$$

mit dem geometrischen Mittel

$$\bar{x}_g = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i} . \quad (12.6)$$

Im Gegensatz zur arithmetischen Standardabweichung wird hierbei das Produkt und nicht die Summe interpretiert.



## Veröffentlichungen

### Artikel in wissenschaftlichen Zeitschriften

*Photo-Curing of off-set Printing Inks by Functionalized ZnO Nanoparticles*

M. Schmitt, S. Kuhn, M. Wotocek, R. Hempelmann

Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2011, 225, 297-311

*Influence of anions of the Hofmeister series on the size of ZnS nanoparticles synthesised via reverse microemulsion systems*

M. Rukhadze, M. Wotocek, S. Kuhn, R. Hempelmann

Progress in Colloid and Polymer Science, 2012, 139, 67-72

*Optical and Magnetic Properties of  $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$  Nanoparticles*

T.M. Hammad, S. Griesing, M. Wotocek, S. Kuhn, R. Hempelmann, U. Hartmann

Applied Nanoscience, 2013, 3, 153-159

*Optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by the sol-gel method*

T. M. Hammad, S. Griesing, M. Wotocek, S. Kuhn, R. Hempelmann, U. Hartmann, J. K. Salem

International Journal of Nanoparticles, 2013, 6, 324-337

### Konferenzbeitrag

*Semiconductor nanoparticles as radical starters for polymerisation reactions*

M. Wotocek, M. Schmitt, R. Hempelmann

3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, SP-3, 2010, Glasgow UK

## Danksagung

Bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mir während der Doktorarbeit mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben, möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Besonderer Dank gilt:

Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann für die interessante Themenstellung, die Betreuung und fachliche Diskussionsbereitschaft sowie die wertvollen Anregungen während der Arbeit.

Dem BMBF und dem BMWi für die finanzielle Unterstützung der Projekte.

Herrn Dr. Michael Schmitt und Herrn PD Dr. Harald Natter für die Unterstützung und die fruchtbaren Diskussionen während der Durchführung dieser Arbeit.

Frau Dipl. Ing. Sylvia Kuhn für die Anfertigung der TEM-Aufnahmen und EDX-Analysen sowie Frau Tanja Krämer für die Durchführung der ICP-OES-Messungen.

Herrn Joachim Willhelm und Herrn Dieter Münch für die Versorgung mit im Labor benötigten Geräten und Chemikalien.

Dem gesamten Werkstattteam für die Anfertigung von diversen Probenhaltern.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises für das hervorragende Arbeitsklima.

Frau Dr. Vinoba Vijayaratnam und Herrn Dr. Francesco Arena für die unermüdliche und tatkräftige Unterstützung, die vielen guten Ratschläge und die zahlreichen aufheiternden Momente.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, vor allem für die Entlastung und die Unterstützung während meines Studiums und der Promotion.